

# Contaminació Ambiental Per CAHs I Pesticides

---

Avaluació de l'estat d'un emplaçament amb  
afecció dels sòls i de les aigües subterrànies



**Tania Grima López**

**30 de Setembre del 2015**

Máster Interuniversitari de Gestió de Sòls i Aigües

Universitat de Lleida – Universitat Autònoma de Barcelona – Universitat de Barcelona  
– Universidad Pública de Navarra

Treball Fi de Màster

Tipus: Professionalitzant

**Contaminació Ambiental Per CAHs I Pesticides. Avaluació de l'estat d'un  
emplaçament amb afecció dels sòls i de les aigües subterrànies**

Autora: Tania Grima López

Tutor: Robert Cruañas Terradas

Director: Josep Anton Domènech i Paituví

# ÍNDEX

ÍNDEX.....	3
ABREVIACIONS .....	4
AGRAÏMENTS.....	6
RESUM.....	7
INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS .....	8
INTRODUCCIÓ .....	8
OBJECTIUS .....	11
ANTECEDENTS .....	12
EL CAS DE HIGHTEX .....	12
CARACTERITZACIÓ DE L'EMPLAÇAMENT .....	14
CARACTERITZACIÓ DE LA CONTAMINACIÓ .....	18
CARACTERITZACIÓ FÍSICOQUÍMICA DE L'AQUÍFER .....	25
ESTUDIS COMPLEMENTARIS .....	29
MATERIALS I MÈTODES .....	33
INFORMACIÓ DE PARTIDA.....	33
TRACTAMENT DE LES DADES.....	34
VALORACIONS .....	49
RESULTATS I DISCUSSIONS .....	50
AIGÜES SUBTERRÀNIES .....	50
FOCUS POTENCIALS.....	68
ASPECTES A REMARCAR .....	78
SOBRE LES DADES DE PARTIDA .....	79
NECESSITAT D'INTERVENCIÓ.....	80
ESTRATÈGIES DE RECUPERACIÓ HABITUALS.....	84
CONCLUSIONS .....	88
REFERÈNCIES .....	89
Legislació .....	96
Cartografia.....	96
Programari.....	96
Portals web.....	97
ANNEXES .....	98

## ABREVIACIONS

124TCB	1,2,4-Triclorobenzè
13DCB	1,3-Diclorobenzè
BP	<i>Boiling Point</i> o punt d'ebullició (en °C)
CAHs	Compostos Alifàtics Halogenats
cDCE	<i>cis</i> -1,2-Dicloroetilè
CF	Cloroform
CG-EM	Cromatografia de Gasos acoblada a Espectrometria de Masses
COSVs	Compostos Orgànics Semi-Volàtils
COVs	Compostos Orgànics Volàtils
COVs-Cl	Compostos Orgànics Volàtils Clorats
DNAPLs	<i>Dense Non-Aqueous Phase Liquids</i>
F <sub>E</sub>	Factor d'excès
GC-EM	Cromatografia de Gasos acoblada a Espectrometria de Masses
H	Constant de Henry (en atm·m <sup>3</sup> /mol a 25 °C)
HCH	Hexaclorociclohexans
HRGC-MS	Cromatografia de Gasos acoblada a Espectrometria de Masses d'Alta Resolució
IV	<i>Intervention Value</i> (VROM, 2009)
Log <sub>10</sub> K <sub>oc</sub>	Logaritme en base 10 del coeficient de partició octanol-carboni
Log <sub>10</sub> K <sub>ow</sub>	Logaritme en base 10 del coeficient de partició octanol-aigua
MCL	<i>Maximum Concentration Value</i> (USEPA, 2009)
MCLG	<i>Maximum Contaminant Level Goal</i> (USEPA, 2009)
MP	<i>Melting Point</i> o punt de fusió (en °C)
NGRs	Nivells Genèrics de Referència (BOE, núm. 15, 18/01/2005)
PCE	Percloroetilè
PID	<i>Photo-Ionization Detector</i>
PM	Pes Molecular (g/mol)

Pv	Pressió de vapor (en mm Hg a °C)
RI-A	Rasa d'intercepció de l'antiga zona d'abocament de la parcel·la de Hightex
RI-B	Rasa d'intercepció de l'antiga zona d'aparcament de la parcel·la de Hightex
S <sub>e</sub>	Solubilitat efectiva (mg/l)
S <sub>H2O</sub>	Solubilitat en aigua (en mg/l a 20 – 25 °C )
SIG	Sistemes d'Informació Geogràfica
TCC	Tetraclorur de carboni
TCE	Tricloroetilè
tDCE	<i>trans</i> -1,2-Dicloroetilè
UC	Unitats cartogràfiques
UD	Unitats de seguiment
VGI	Valor Genèric d'Intervenció. Índex QUASAR (ACA, 2007)
ZNS	Zona No Saturada
ZS	Zona Saturada

## AGRAÏMENTS

En primer lloc, agrair als meus pares el seu suport, tant durant la realització del present treball com en totes les decisions que he pres al llarg de la meua vida i que m'han fet ser com sóc i arribar a on sóc. Sense ells, això no hagués estat possible.

En segon lloc, agrair al tutor del treball, el professor Robert Cruañas, per la seva disponibilitat i suport davant les qüestions que m'han anat sorgint al llarg del treball. I, per extensió, agrair al professorat i als professionals que han participat al MAGSA per aportar-me els coneixements i els recursos de partida.

Agrair també l'aportació de coneixements tècnics i el bon tracte dels professionals del Departament de Gestió i Sòls Contaminats de l'Agència de Residus de Catalunya (ARC). En particular, agrair al director del treball i el responsable del departament, en Josep Anton Domènech i Paituví, haver-me plantejat conèixer un cas de contaminació real i permetre'm, en conseqüència, conèixer la visió i dinàmica administrativa que hi ha darrera de casos de contaminació com el del present treball.

Agrair al meu germà Joan i al meu amic Edu Soto pel seu suport i per haver fet més amena i entretinguda les visites a l'emplaçament. També a en Juan Luís de la Vega, director assessor hidrogeològic del grup NABLA S.L pel resoldre'm alguns dubtes de caire hidrogeològic.

Per últim, agrair els ànims i el suport d'alguns companys d'estudis, així com les experiències acadèmiques i personals que he compartit amb ells, que restaran com a molts bons records d'aquest període formatiu.

## RESUM

L'antic emplaçament de Hightex (Barcelona) presenta una afecció dels sòls i de les aigües subterrànies per la mala gestió de les aigües residuals d'antigues activitats industrial il·lícites. El 2007, es determinà l'existència de risc potencial inacceptable per a la salut humana, principalment, pel risc potencial associat a l'exposició a través de les aigües subterrànies. Per aquest motiu, s'implantà un període de seguiment d'aquestes encara vigent. El present treball pretén avaluar la situació actual de la contaminació residual a partir de les dades disponibles.

Els contaminants preocupants a les aigües subterrànies serien diversos compostos organoclorats i el Molinat. En general, el seguiment anual d'aquestes mostra tendències decreixents de les concentracions però amb excepcions notòries. Tot i això, les concentracions segueixen trobant-se diversos ordres de magnitud per sobre dels valors de referència per a aigües de consum. A més, es considera molt probable l'existència de focus secundaris de contaminació actius i, en particular, la presència potencial de fase lliure al subsòl.

La dinàmica dels contaminants, les condicions marc i la presència de focus de contaminació actius són factors claus. Aquests evidencien la potencial persistència i capacitat de migració aigües avall de la contaminació, amb el conseqüent risc potencial per exposició associat.

El present treball conclou que existirien indicis per assumir la necessitat d'intervenció per tal de controlar la contaminació i prevenir l'exposició a un risc inacceptable dels potencials receptors. Malgrat això, les dades de partida no permeten definir una estratègia concreta d'actuació.

L'heterogeneïtat del subsòl pot incidir notòriament en el rendiment i eficiència de qualsevol actuació objecte, pel que es considera oportú realitzar una caracterització hidrogeològica en detall. Aquesta podria realitzar-se mitjançant la sísmica de refracció o la tomografia elèctrica. Un cop feta la caracterització, caldria avaluar la viabilitat de remoció dels focus. En futures estratègies d'actuació, es suggereix analitzar la viabilitat d'establir tractaments *in situ* sostenibles en el temps i de potenciar l'atenuació natural ja existent.

Per últim, en relació amb les dades de partida, es proposen millores en els procediments de seguiment de les aigües i es suggereix la reavaluació del risc associat a la presència de pesticides romanents al sòl; per exemple, a partir de la determinació de les concentracions presents a les parts vegetals dels cultius de l'emplaçament i del camp adjacent destinades al consum.

# INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS

## INTRODUCCIÓ

El terme 'contaminació' fa referència a 'la introducció directe o indirecte, com a resultat de l'activitat humana, de substàncies, vibracions, calor o soroll a l'aire, a l'aigua o al sòl, els quals poden ser nocius per a la salut humana o per a la qualitat de l'entorn, resultant en el dany de béns materials, o el deteriorament o perjudici del gaudi i d'altres usos legítims de l'entorn' (DOUE L, núm. 334, 17-12-2010).

L'ús indiscriminat i massiu de productes químics resultat de la revolució industrial, ha suposat l'afectació massiva d'emplaçaments (Zogorski *et al.*, 2006).

El sòl i les aigües subterrànies són els medis més afectats per contaminació (Siegrist *et al.*, 2011). Es tracta de béns escassos i molt preuats per a la vida i el desenvolupament de les societats humanes (Zogorski *et al.*, 2006).

L'aigua subterrània sovint es bombeja per al seu ús en activitats industrials i agronòmiques. El més important és però, que els aqüífers constitueixen una de les fonts d'aigua dolça accessibles més importants per a l'ésser humà. La qualitat i la disponibilitat d'aigua subterrània són i seran factors claus per a les societats humanes actuals i futures (Zogorski *et al.*, 2006). Probablement per això, la contaminació de les aigües subterrànies s'ha convertit en un problema ambiental i sanitari altament prioritari (Siegrist *et al.*, 2011).

Els contaminants més freqüents i més preocupants són els compostos orgànics volàtils (COVs), tot i que, en molts casos, també es troben compostos orgànics semivolàtils (COSVs) i metalls (Zogorski *et al.*, 2006; Siegrist *et al.*, 2011).

Els COVs són un grup de contaminants importants a seguir i gestionar en l'entorn degut a la seva ubiqüitat i el seu ús prolongat en el temps. Molts són solvents clorats emprats en activitats industrials i amb multitud d'usos i aplicacions. Això ha facilitat el seu alliberament al medi en grans quantitats. La toxicitat d'aquests compostos per a l'ésser humà, l'elevada persistència d'alguns en l'entorn i la seva capacitat de dispersió a través de les aigües subterrànies són els principals motius de preocupació (Zogorski *et al.*, 2006).



El que és cert és que la investigació científica, la regulació administrativa i els programes contra la contaminació de les pròpies empreses són necessaris per a preservar les reserves d'aigua subterrània i la seva qualitat (Zogorski *et al.*, 2006).

Les primeres regulacions pel que fa als COVs s'iniciaren als anys 70 amb les legislacions SDWA (*Safe Drinking Water Act*) i RCRA (*Resource Conservation and Recovery*) dels Estats Units d'Amèrica (Zogorski *et al.*, 2006). Des d'aleshores i, especialment, durant les últimes tres dècades, s'han dut a terme importants processos d'identificació, investigació i sanejament d'emplaçaments amb nivells de contaminació inacceptables (Siegrist *et al.*, 2011).

Kavanaugh i Rao (2003) estimà que el 60 % dels llocs amb contaminació per COVs a les aigües subterrànies del programa *Superfund* de l'EPA (Agència de Protecció de l'Entorn dels EUA) molt probablement presentaven DNAPLs.

El terme DNAPL prové de l'acrònim anglès *Dense Non-Aqueous Phase Liquids*. Els DNAPLs són fluids immiscibles en aigua que formen una fase líquida diferent de l'aquosa, una fase lliure. Són productes generalment més densos que l'aigua, amb una viscositat baixa i una tensió interfacial elevada (Fernández-García *et al.*, 2014). Aquestes propietats els hi atorguen una gran capacitat de penetració i persistència al subsòl (Kavanaugh i Rao, 2003).

En aquest grup s'inclouen un gran nombre de productes químics, alguns dels més importants són els dissolvents organoclorats (pertanyents al grup del COVs), la creosota, els residus de quitrà d'hulla i els pesticides (Fernández-García *et al.*, 2014). Alguns dels solvents clorats més habituals en els casos de contaminació són el tricloroetilè (TCE), el percloroetilè (PCE), el cloroform (CF) i el tetraclorur de carboni (TCC) (Kavanaugh i Rao, 2003).

Les seves propietats fisicoquímiques fan que els DNAPLs resultin en un problema a llarg termini. El risc mediambiental que comporta la presència dels DNAPLs en el subsòl es deu a (1) la seva toxicitat per a l'ésser humà; (2) la seva solubilitat en aigua, baixa però suficient com per a superar els límits permesos en aigua de consum (Battelle Memorial Institute, 2010); i, (3) l'elevat potencial de persistència i migració a les aigües subterrànies (Kavanaugh i Rao, 2003; Fernández-García *et al.*, 2014).

Les propietats químiques i la seva estabilitat poden contribuir a la seva presència en concentracions importants a les aigües subterrànies durant llargs períodes de temps (Kavanaugh i Rao, 2003). En els casos més complexos, les concentracions a les aigües subterrànies poden superar en 3-4 ordres de magnitud les concentracions de referència per a aigües de consum (Battelle Memorial Institute, 2010).

El risc associat a la presència d'aquests contaminants a les aigües es deu principalment a l'exposició per ingesta d'aigua afectada i/o per inhalació de vapors des d'aquesta (Kavanaugh i Rao, 2003).

Les condicions geològiques de l'emplaçament i les característiques dels vessaments són factors que, junt amb les propietats dels DNAPLs, donen lloc a una gran varietat de models conceptuals i a una contaminació de difícil delimitació i tractament (Fernández-García *et al.*, 2014). Així, la complexitat dels models augmenta amb l'heterogeneïtat geològica, especialment si es tracta de casos de contaminació de matrius fracturades (Sale *et al.*, 2008). Si el medi geològic conté fractures, els DNAPLs migraran preferentment a través d'aquestes, deixant un rastre de líquid saturat residual. L'acumulació d'aquest líquid pot donar-se en fractures no connectives i en depressions estratigràfiques, sobre estrats geològics subjacents menys permeables. En aquests casos, una fracció d'aquest contaminant podrà difondre cap a les matrius geològiques menys permeables. També elevades concentracions en dissolució poden provocar l'entrada de part de la contaminació cap a zones menys permeables via difusió. En ambdós casos, es poden generar reservoris o focus secundaris de contaminació. A més, un cop en solució, els DNAPLs aniran re-difonent lentament cap a l'espai porós no saturat del medi. El resultat de tot això és la formació i la persistència en el temps de plomalls de contaminació (aquosos i gasosos) als estrats del subsòl més permeables (VanderKwaak i Sudicky, 1995; Sale *et al.*, 2008). A més, aquesta dinàmica farà que la distribució en l'espai i el comportament de la contaminació (arquitectura) canviï amb el temps (Stroo *et al.*, 2012).

**Figura 1:** evolució espacio-temporal dels focus de DNAPLs. Font: Stroo *et al.*, 2012.

## OBJECTIUS

El present document té per objectiu avaluar la necessitat d'actuació mitjançant tècniques de sanejament addicionals en un cas concret de contaminació per solvents clorats i pesticides i, si s'escau, plantejar possibles futures actuacions.

Per tal propòsit, serà necessari fer una avaluació de l'estat actual de la contaminació, partint de les dades de seguiment de la contaminació disponibles, i identificar els factors crítics per a determinar la necessitat i la viabilitat de les possibles actuacions posteriors.

# ANTECEDENTS

## EL CAS DE HIGHTEX

### Contextualització I Origen De La Contaminació

El 1977, l'empresa Hightex inicià l'aixecament d'unes naus industrials al municipi d'Òdena, seguit per un període d'activitat productiva i comercial il·lícita; en concret, la producció de pesticides i fitosanitaris i la comercialització de productes químics en general (ARC, 2007).

### Detecció De La Contaminació I Resolucions Judicials

Durant el període d'activitat industrial, es realitzaren abocaments il·legals de les aigües residuals generades al medi. Inicialment, aquestes s'abocaven directament sobre els camps de cultiu; posteriorment però, s'empraren diversos sistemes de captació i recollida. Aquests sistemes de collida foren, tots ells, rudimentaris i permeables (TEMA, 2001).

Els eventuais desbordaments i l'entollament parcial dels camps de cultiu adjacents provocaren que, el 1985, veïns i propietaris pròxims denunciessin els fets a l'administració (TEMA, 2001).

En resposta, el 1985 la *Comisaría de Aguas del Pirineo Oriental* resol la prohibició de vessament d'aigües residuals a la llera pública i l'ajuntament clausurà l'activitat de l'empresa. A més, es realitzà un informe hidrogeològic que concloué l'existència de risc potencial greu d'afecció de les aigües subterrànies (TEMA, 2001; ARC, 2007).

### Actuacions Per Part De L'administració

El 1998, l'existència d'instal·lacions abandonades amb residus acumulats féu que la Junta de Residus engegués una investigació tècnica, realitzada per PROGEA, com a estudi preliminar de la contaminació del sòl (ARC, 2007).

En base a l'estudi, s'emeté un expedient sancionador a l'empresa i s'ordenaren feines d'adequació cautelars del residus allà acumulats (TEMA, 2001).

El 25 de gener de 1999, i en absència de resposta per part de l'empresa, l'Agència de Residus de Catalunya (ARC) executà l'ordenança de forma subsidiària (ARC, 2007).

El 2001, l'empresa TEMA, contractada per la Junta de Residus, generà un informe d'investigació detallada sobre la contaminació del sòl i del subsòl. En aquest es concloué la

presència de nombrosos contaminants al sòl derivats de l'activitat desenvolupada per Hightex i es confirma l'afecció de les aigües subterrànies en els pous pròxims. S'establí l'existència de risc inacceptable per a la salut humana i la necessitat de sanejament de l'emplaçament (ARC, 2007).

L'alarma social i la pressió veïnal féu que l'administració local demanés suport a la Junta de Residus per a la gestió del risc. Es plantejà aleshores una actuació subsidiària per gestionar els residus emmagatzemats, avaluar l'afecció del sòl i procedir a la descontaminació dels sòls de l'emplaçament.

El 27 de setembre del 2004, s'adjudicà l'actuació a *Fomento de Construcciones y Contratas Técnicas de Protección Ambiental, S. A* (FCC-TPA). L'ARC, l'Ajuntament d'Òdena i la pròpia empresa executora realitzaren el seguiment dels treballs. L'actuació es dugué a terme durant el bienni 2005-2007 i inclogué:

1. un estudi preliminar de caracterització de la contaminació en els sòls i les aigües subterrànies;
2. un estudi d'aplicabilitat de mesures de sanejament *in situ*,
3. la construcció d'unes rases d'intercepció,
4. l'avaluació del risc residual i la definició d'un pla d'usos del sòl i de les aigües subterrànies de la zona afectada (ARC, 2007); i, per últim,
5. la implementació d'un programa de seguiment i control de les aigües subterrànies encara actiu.

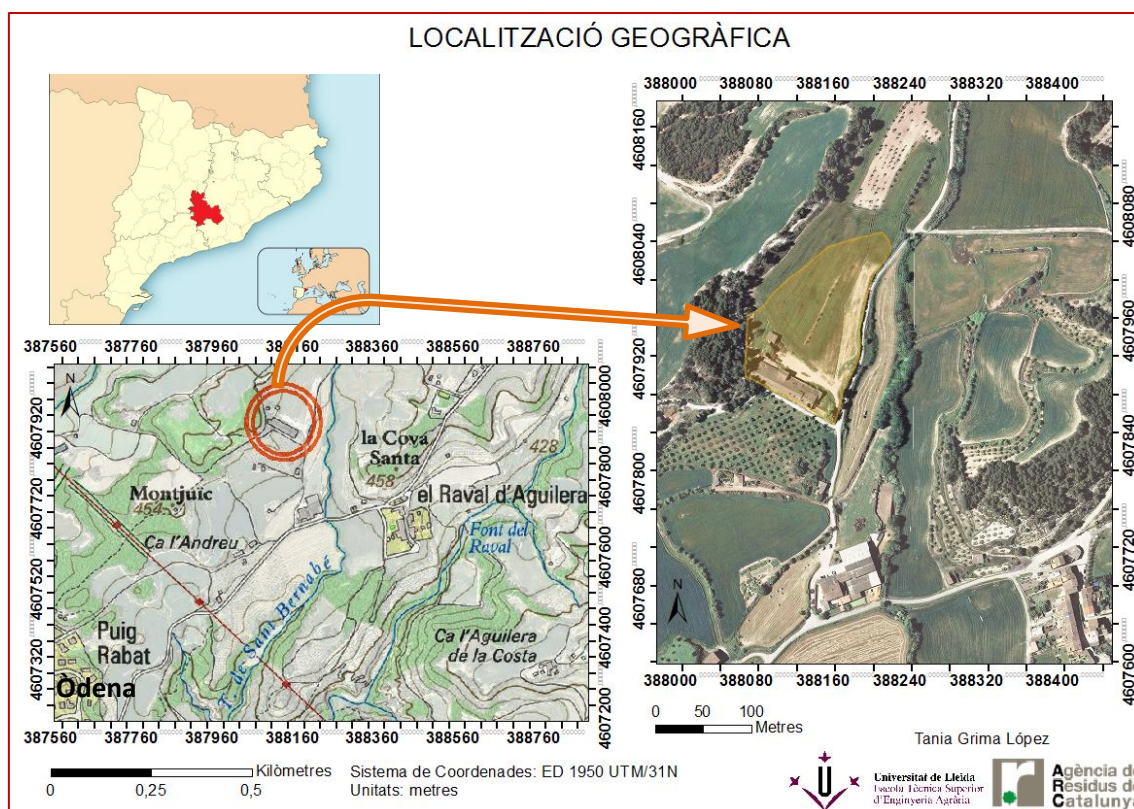
Per la seva part, l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) realitzà la investigació pertinent sobre les aigües subterrànies i, conjuntament amb la Universitat de Barcelona (UB), inicià un projecte de R+D+I relacionat amb l'estudi isotòpic de la contaminació. S'han generat nombroses publicacions posteriors (Palau, 2008; Marchesi, 2010; Follia i Jordan, 2011; Pijuán i Pintó, 2014) associades a l'afecció de les aigües.

A més, l'ARC engegà amb la UB i el Centre Tecnològic GIRO (Gestió Integral de Residus Orgànics) un estudi pilot. Aquest tingué com objectiu determinar la viabilitat d'un tractament més sostenible de les aigües acumulades a les rases d'intercepció.

# CARACTERITZACIÓ DE L'EMPLAÇAMENT

## Localització

L'emplaçament de Hightex es troba al Raval d'Aguilera. El Raval d'Aguilera és una conca hidrològica pertanyent al terme municipal d'Òdena, a la comarca de l'Anoia (Barcelona). L'emplaçament cobreix una superfície d'uns 16.830 m<sup>2</sup> i es localitza al NE del nucli poblacional d'Òdena (**Mapa 1**).



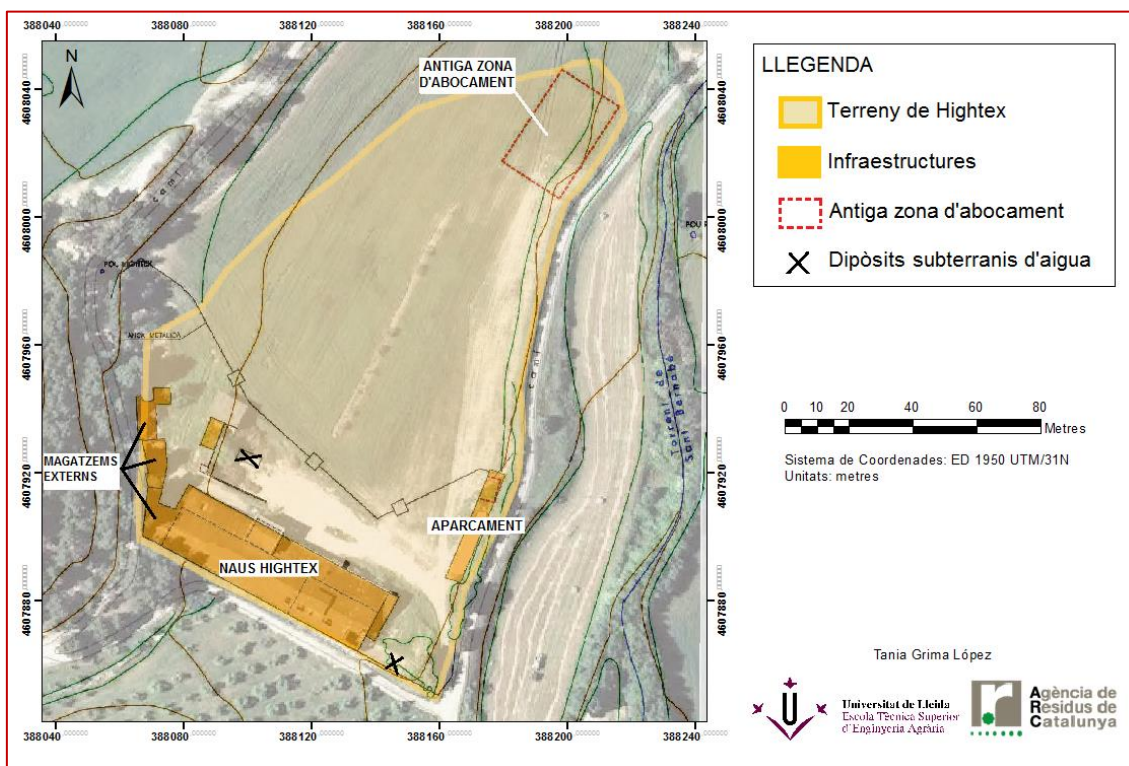
**Mapa 1:** localització i contextualització dels antics terrenys de Hightex al municipi d'Òdena (Barcelona) sobre una capa topogràfica (cercles concèntrics) i una ortofotoimatge (àrea ataronjada). Font: elaboració pròpia a partir d'ICGC (2014) <sup>[1,2]</sup>.

L'emplaçament es troba en terres agrícoles de secà, principalment cereal d'hivern i, en menor mesura, oliveres i ametllers (Jorba, com. pers). Les zones forestals romandrien a les parts topogràficament més elevades i de major pendent, punts on també es poden detectar indicis d'activitat industrial de guixeres i pedreres, activitat històrica al municipi (Ajuntament d'Òdena, 2015).

La planta de Hightex (**Mapa 2**) consta d'una zona d'ús agrícola de secà i d'una zona urbanitzada. La part urbanitzada, emprada per a l'activitat industrial, s'empra actualment com a magatzem agrícola (ARC, com. pers.). L'edifici principal consta de diferents naus, antigament



empleades per a la producció i emmagatzematge dels productes. Les infraestructures annexes incloïen naus d'emmagatzematge de bidons i altres recipients buits. Al pati (sòl industrial) hi ha uns magatzems externs, dos dipòsits d'aigua de pluja subterranis i una zona antigament empleada com aparcament (ARC, 2007).



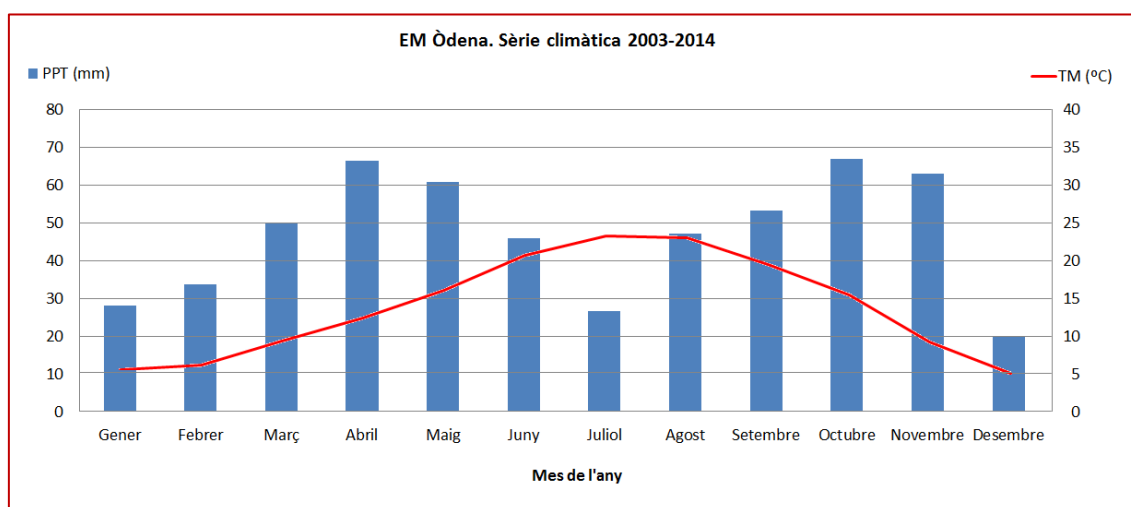
**Mapa 2:** emplaçament de Hightex (Òdena, Catalunya). S'indica la delimitació del terreny de Hightex (àrea ataronjada) així com també la localització de les naus (edificis de taronja), una zona emprada com a aparcament (requadre taronja), dos dipòsits d'aigua subterranis (creus en negra) i una zona antigament empleada com a abocador (requadre vermell). Font: elaboració pròpia a partir d' ARC (2007) i d'ICGC (2014) <sup>[1]</sup>.

Les aigües residuals generades durant el període d'activitat industrial s'abocaren il·legalment al sòl mitjançant diferents sistemes de captació i recollida. Aquests consistiren, primerament, en canalitzacions de PVC que comunicaven les naus amb una cisterna localitzada a l'antiga zona d'aparcament (**Mapa 1 de l'ANNEX A**). Posteriorment, degut als fenòmens de col·lapse i desbordament de la cisterna, s'excavaren unes rases (múltiples al llarg del temps) per conduir l'aigua residual cap a l'extrem NE de l'emplaçament, cap a una zona antigament empleada com a abocador (**Mapa 2 de l'ANNEX A**).

Cap d'aquestes infraestructures de recollida i acumulació de les aigües disposava de cap tipus d'impermeabilització ni d'adequació per a garantir la protecció del sòl i de les aigües de la zona. Tot el sistema, localitzat topogràficament per sota de la línia d'oliveres del camp de conreu, constituïa una xarxa d'infiltració de les aigües residuals cap al subsòl (ARC, 2007).

## Climatologia

Segons la sèrie climàtica 2003-2014 de l'estació meteorològica (EM) d'Òdena (SMC, *com. pers.*), a la zona imperaria un clima de tipus mediterrani continental subhumit (**Figura 2**). Les precipitacions mitjanes anuals ronden els 558,37 mm. La distribució anual de les precipitacions presentaria un règim pluviomètric TPEH (Tardor-Primavera-Estiu Hivern) on les màximes pluviometries es registrarien a la tardor. La temperatura mitjana anual és de 14 °C i l'amplitud tèrmica és elevada (18,25 °C). Les temperatures mitjanes estivals ronden els 22 °C i, les hivernals, els 6 °C. No hi hauria glaça de juny a setembre (SMC, 2014).



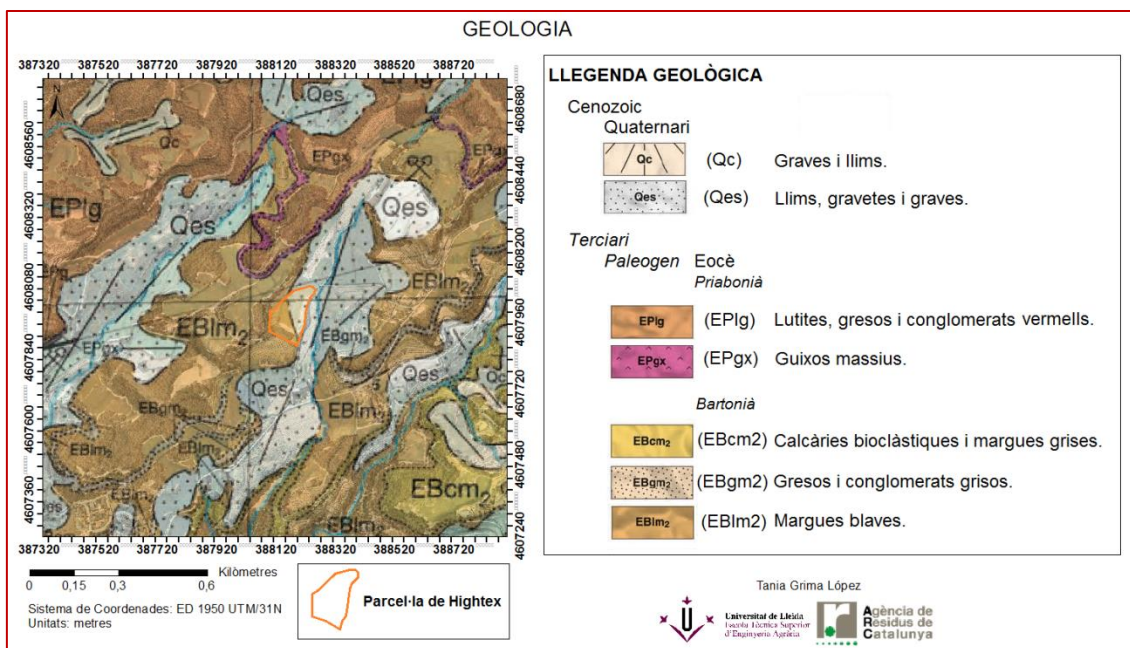
**Figura 2:** Sèrie climàtica 2003-2014 (10 anys) de l'estació meteorològica (EM) d'Òdena (X: 387823 – Y:4604938, 333 m d'altitud). TM = Temperatura mensual mitjana (en °C), PPT = Precipitació mensual mitjana (en mm). Font: elaboració pròpia a partir de les dades de la sèrie climàtica 2003-2014 de l'Estació Meteorològica d'Òdena (Anoia) facilitades per l'SMC (*com. pers.*).

## Geologia

La zona d'estudi està integrada dins de l'anomenada Conca d'Igualada, unitat que estructuralment pertany a la conca d'avantpaís dels Pirineus (Conca d'Ebre). Els materials que afloren a la zona són d'edat eocena i estan constituïts per dos intervals de sedimentació marina (la Formació Orpí i Grup Santa Maria) separats per dipòsits continentals (Grup Pontils) (ARC, 2007).

L'antic terreny de Hightex es trobaria localitzat sobre substrat calcari, molt a prop dels anomenats Guixos d'Òdena (**Mapa 3**). Els Guixos d'Òdena se situen estratigràficament per sobre de l'emplaçament i representen el cinturó sulfatat de la conca evaporítica catalana (ARC, 2007).





**Mapa 3:** mapa geològic 1:25.000 on es contextualitza la localització de l'emplaçament de Hightex (polígon ataronjat). Llegenda geològica en detall a les **Figures 1 i 2 de l'ANNEX B**. Font: elaboració pròpia a partir d'ICGC (2014) <sup>[3]</sup>.

El substrat rocós de l'entorn de Hightex està conformat, majoritàriament, per calcària blava-gris alternada amb margues i nivells de gresos del mateix color (**Figura 1 de l'ANNEX C**). Aquest apareix entre els 2,2 i 6 m de profunditat i excedeix els 18,5 m de profunditat. A més, presenta un sostre irregular i amb cabussament cap al SE. Per sobre d'aquest, es troben capes de marga groga alterada i gres ocre als que se superposen dipòsits quaternaris de sorres i llims (Palau *et al.*, 2007; Palau *et al.*, 2009; Marchesi *et al.*, 2011).

Les litologies dominants del nivell d'alteració superficial són argiles i llims de tonalitats marrons i ocre. Al tram del camp sota la línia d'oliveres, a més, es troben abundants fragments centimètrics de guix. En menor mesura, apareixen també passades de gresos i gres-margós de tonalitat ocre. El nivell d'alteració presenta un espessor màxim d'uns 6 metres vora la zona de l'aparcament. A la part alta de la fàbrica, el nivell d'alteració gairebé desapareix, ja que les margues i les calcàries afloren en superfície (ARC, 2007). A les parts topogràficament més baixes i pròximes al llit del torrent, es troben estrats de sorra llimosa. El major gruix (fins als 3,4 m) es troba a l'extrem SE de l'emplaçament (Palau *et al.*, 2009).

El sòl com a tal, presenta un gruix de fins a 2 m. A la parcel·la de Hightex el sòl s'ha substituït per reblerts de sorra i grava amb matriu argilosa (Marchesi *et al.*, 2011). Tot i l'aixecament de calicates durant l'estudi preliminar, no es disposa d'informació detallada del sòl (**Mapa 1 i Figura 1 de l'ANNEX D**).

## Hidrologia

La hidrologia superficial de l'àrea d'estudi ve condicionada per l'existència del torrent de Sant Bernabè. Es tracta d'un curs d'aigua no permanent i de caràcter torrencial que discorre de N a S a uns 100 metres a l'est de la parcel·la de Hightex. Aquest torrent actua com a eix drenant de les aigües d'escorrentia superficial de la zona, incloent les del terreny de Hightex degut al pendent natural existent (ARC, 2007; Pijuán i Pintó, 2014).

Els materials rocosos de major profunditat conformen un aquífer aquífer aquítard i anisòtrop de tipus fracturat de més de 50 m de profunditat (Palau *et al.*, 2009; Pijuán i Pintó, 2014). S'exposa amb més detall a l'apartat *CARACTERITZACIÓ FÍSICOQUÍMICA DE L'AQUÍFER*.

## CARACTERITZACIÓ DE LA CONTAMINACIÓ

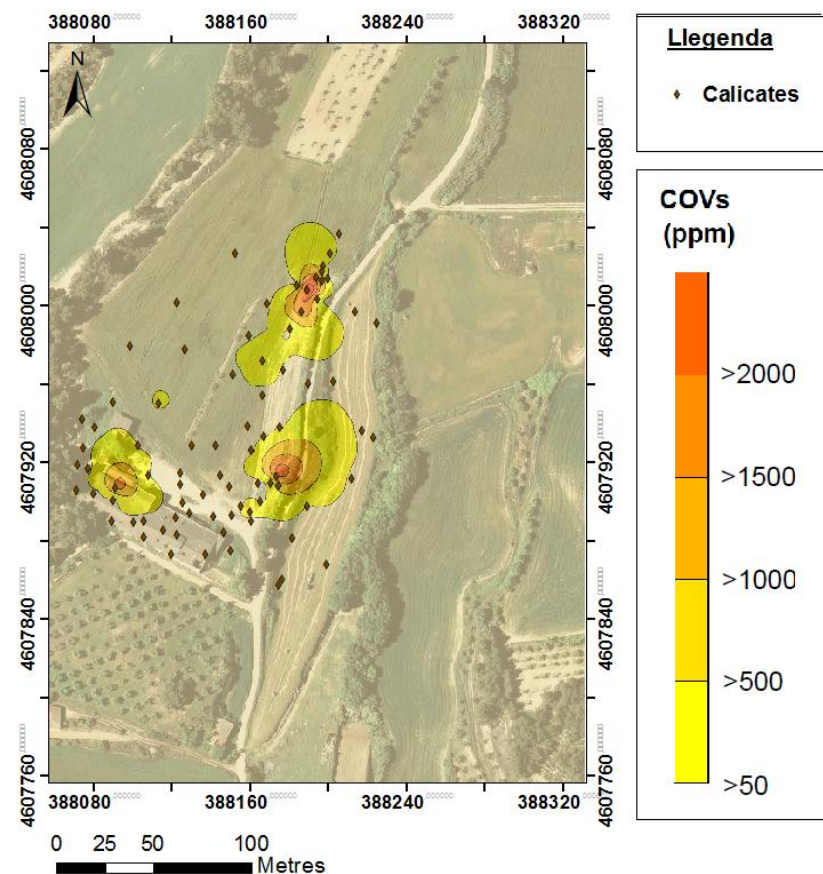
### Estudi Preliminar

#### Naturalitat i delimitació dels focus de contaminació

L'estudi preliminar s'inicià amb l'aixecament de calicates per a la detecció de trams de sòl potencialment contaminats i la determinació dels 'COVs totals' en ZNS. Aquesta quantificació es féu *in situ* amb un detector fotoionitzant o PID (*Photo-Ionization Detector*), realitzant mesures cada 50 cm al llarg dels perfils. El valor de PID màxim de cada calicata s'empraren per extrapolar els nivells de 'COVs totals' en l'espai. Així, es determinà l'existència de tres grans focus de contaminació a la ZNS: vora la nau 3A, a l'aparcament i a l'antiga zona d'abocament (**Mapa 4a**).

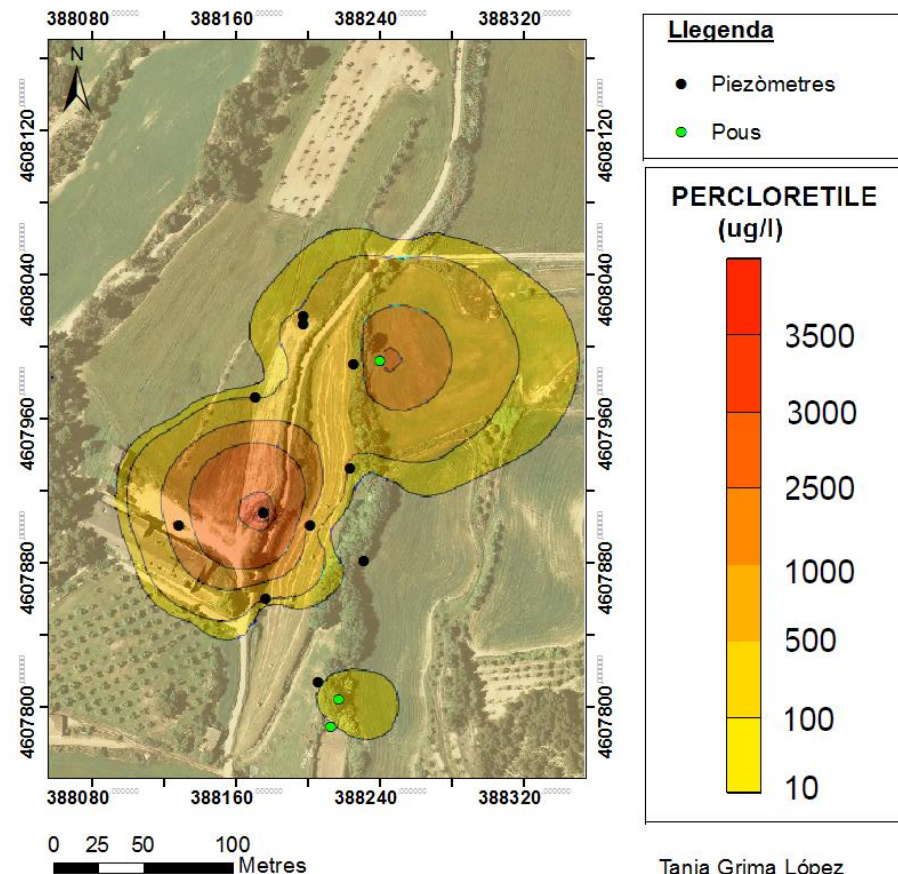
Per a determinar l'afecció de la ZS, s'agafaren i analitzaren per cromatografia de gasos acoblada a espectrometria de masses (CG-EM) mostres d'aigua dels pous de la zona i d'onze piezòmetres de prospecció. La determinació dels focus d'afecció a les aigües subterrànies s'extrapolà amb les concentracions de percloroetilè (PCE), agent contaminant emprat com a indicador. Així, es detectaren dos focus d'afecció principals a les aigües subterrànies, un sobre l'antiga localització de la cisterna de l'aparcament i, l'altre, a l'antiga zona d'abocament (**Mapa 4b**). Es detectà un tercer punt d'afecció amb uns nivells de contaminació notoris i aïllat dels focus anteriorment esmentats a l'alçada del piezòmetre S-9.

### a. Concentració de COVs (ppm) a la ZNS



Sistema de Coordenades: ED 1950 UTM/31N  
Unitats: metres

### b. Concentració de PCE (ug/l) a la ZS



Sistema de Coordenades: ED 1950 UTM/31N  
Unitats: metres

Tania Grima López



Universitat de Lleida  
Escola Tècnica Superior  
d'Enginyeria Agrària



Agència de  
Residus de  
Catalunya

**Mapa 4:** a.(ortofotomatge de l'esquerra) focus de contaminació a la zona no saturada representats a través d'un mapa d'isoconcentracions de 'COVs totals'. La quantificació dels 'COVs totals' s'ha fet a partir de les mesures màximes *in situ*, obtingudes amb PID (ppm), realitzades a les calicates (diamants marrons). b.(ortofotomatge de la dreta) focus d'afecció, representats per la concentració de Percloroetilè (PCE, en µg/l) a l'emplaçament i voltants. Font: elaboració pròpia a partir d'ARC (2007) i d'ICGC (2014) <sup>[1]</sup>.

## Contaminants objecte

Les mesures de PID màxim, a més, foren el criteri de selecció de la profunditat de recollida de mostra de la fase sòlida. Les mostres s'analitzaren al laboratori per cromatografia de gasos acoblada a espectrofotometria de masses (CG-EM).

Les CG-ES permeteren detectar i definir els tres grans grups de contaminants presents en concentracions preocupants a l'emplaçament: 1) pesticides organoclorats i organofosforats, als que se'ls agrupa com a compostos orgànics semi-volàtils (COSVs), 2) compostos orgànics volàtils (COVs); i, 3) els BTEXs (Benzè-Toluè-Etilbenzè-Xilè).

No obstant, la distribució d'aquests grups no fou homogènia en l'espai (ARC, 2007). A la ZNS de la parcel·la de Hightex, hi havia un gran nombre de calicates afectades per COSVs. En contraposició, els COVs es concentraven a les calicates de l'antiga zona d'abocament, a la zona de l'antiga cisterna d'infiltració de l'aparcament (i les conduccions associades des de les naus, **Mapes 1 i 2 de l'ANNEX A**) i a la nau 3A. Els BTEXs només s'haurien detectat als nuclis dels focus de contaminació i d'afecció associats a la cisterna d'infiltració i a la nau 3A.

Els contaminants preocupants a les aigües subterrànies de la zona correspondrien majoritàriament a la família dels COVs i en menor grau, a la dels COSVs. Els BTEXs haurien quedat limitats exclusivament a les zones focus de la cisterna d'infiltració de l'aparcament, a l'antiga zona d'abocament i al piezòmetre S-6.

Segons l'ARC (2007), el pou Vinya Elies, situat aigües amunt de Hightex i al pou Pujol, punt més allunyat aigües avall de la planta, s'haurien detectat de forma més o menys recurrent compostos clorats, però sempre en concentracions inferiors a 2 µg/l.

Pel que fa als COSVs, el Molinat, el Metoxiclor, el Tetradifó i el Lindà (o γ-HCH) serien els principals compostos preocupants a la ZNS (ARC, 2007). En menor mesura, també es detectaren concentracions preocupants de Dieldrin, d'Endosulfan (isòmers α i β) i dels hexaclorociclohexans α, β i δ (α-HCH, β-HCH i δ-HCH). A la ZS, els COSV preocupants per excel·lència foren el Molinat i l'Anisol.

Dins dels COVs, els compostos considerats crítics pertanyen al grup dels compostos alifàtics halogenats (CAHs). A la ZNS, foren el Percloroetilè (PCE), el Tricloroetilè (TCE), el Diclorometà (DCM) i el Cloroform (CF). També alguns clorobenzens (1,2,4-Triclorobenzè o 124TCB; el 1,3-Diclorobenzè o 13DCB). A la ZS, els compostos considerats crítics foren els CAHs PCE, TCE, CF i



el Tetraclorur de carboni (TCC). Tot i que, també es detectaren de forma significativa altres etens clorats (com el cis-1,2-Dicloroetilè o cDCE), etans clorats i alguns triclorobenzens.

Per últim, els BTEXs més preocupants, tant a la ZNS com a la ZS, foren el Toluè i l'Etilbenzè. Tot i que també es detectaren xilens (o-Xilè i m+p-Xilè).

Com a resultat d'aquest estudi preliminar es conclogué que els contaminants havien migrat des dels focus de contaminació de la ZNS cap a les aigües subterrànies, vector dispersor on s'haurien generat plomalls de contaminació en direcció al torrent.

Es distingiren també dues tipologies de focus de contaminació: 1) una contaminació generalitzada, al tram més superficial i sobre materials d'alteració i, 2) una contaminació més localitzada i en profunditat, sobre la matriu rocosa, on la contaminació (i el risc) es trobaria associada a la xarxa de fracturació.

### Estudi de gasos al sòl

Adicionalment, es realitzà un estudi de caracterització dels gasos al sòl. Aquest estudi constà d'una primera etapa en la que es realitzaren mesures amb PID en 31 punts distribuïts per diferents trams de la superfície del terreny de Hightex. En una segona etapa, es recolliren mostres de la geoatmosfera en tres punts (prop de la nau 3A i les antigues localitzacions de la cisterna de l'aparcament i de l'abocador) per al seu anàlisi per GC-EM d'alta resolució (HRGC-MS) al laboratori.

Les concentracions obtingudes es compararen amb els nivells tolerables d'exposició diària (VLA-ED) i els *Preliminary Remedial Goals* (PRG) de l'EPA de Califòrnia en absència de valors de referència específics per a la geoatmosfera. Molts dels compostos detectats superaren els VLA-ED i els PRG. La majoria dels casos es corresponien a COVs halogenats.

Malgrat això, es considerarà que el risc potencial associat a l'exposició per inhalació a través del sòl només seria inacceptable sota eventuais activitats lligades a processos de remoció del sòl. Això es justifica amb el fet que la geoatmosfera no és una fase directament respirable per les persones i a que, quan els gasos del sòl emanen cap a l'aire, es produeix una dilució apreciable de llurs components. Aquesta dilució es donaria, segons ARC (2007), en una relació major a 1:10 v/v.

## Actuacions De Recuperació

### Remoció de sòl afectat

Durant l'estudi preliminar, es van minimitzar els focus contaminants mitjançant l'extracció de terrenys alterats i el bombeig actiu de les aigües acumulades i subterrànies.

Quantitativament, es gestionaren uns 1080 m<sup>3</sup> de sòl a l'aparcament i uns 720 m<sup>3</sup> a l'antic abocador i es tractaren uns 1127,72 m<sup>3</sup> d'aigua (Torrentó *et al.*, 2012). Els sòls afectats a la zona de l'abocador i de davant les naus es tractaren com a residus no perillosos, duent-los cap a un dipòsit controlat de Classe II (ARC, com. pers.).

Els treballs d'excavació de la rasa d'intercepció de l'aparcament van comportar la segregació i posterior gestió *off-site* de sòl classificat com a sòl contaminat segons el RD 9/2005, de 14 de gener (BOE, núm. 15, 18/01/2005). En concret, es considerà sòl contaminat el sòl de les calicates C-5, C-6, C-61, C-62 i C-75 (**Mapa 1 de l'ANNEX D**).

També les excavacions realitzades a l'antiga zona de l'abocador van implicar la retirada de les terres on es van detectar indicis de contaminació (C-30 i C-32), així com al tram de cultiu per sota la línia d'oliveres. En aquest darrer cas, es remogué el sòl de les calicates C-43 i C-48, per presentar nivells d'argiles enfosquides (ARC, 2007). Per últim, al pati del davant de les naus també s'extragueren terres amb indicis de contaminació (color/olor) (ARC, com. pers.).

TPA considerà que les actuacions de sanejament haurien eliminat gran part de la contaminació detectada al sòl, sobretot als focus de contaminació i als trams associats als sistemes de recollida de l'aigua residual (ARC, 2007).

### Proves pilot de sanejament *in situ*

L'estudi preliminar de TPA (ARC, 2007), a més, fa palesa les dificultats d'actuació sobre l'emplaçament. Els factors determinants són: 1) l'heterogeneïtat intrínseca del medi rocós; 2) la baixa conductivitat hidràulica ( $10^{-4} - 10^{-2}$  m/d), condicionada pel grau de fracturació del substrat rocós; 3) la distribució i complexitat de la contaminació existent; i, per últim, 4) la superfície afectada, atès el caire difús de la contaminació tant en el tram superficial com en el tram rocós subjacent.

La complexitat del medi i del cas de contaminació fa que, *a priori*, es rebutgi la viabilitat tècnica i econòmica de mesures *in situ* com a solució global del problema.

Per aquest motiu, es proposaren i es dugueren a terme proves pilot de sanejament *in situ*. En concret, el sanejament del sòl mitjançant tècniques d'extracció de gasos del sòl o SVE (*Soil Vapour Extraction*) i la bioremediació del sòl i de les aigües per biopiles i per biotancs, respectivament.

Les proves realitzades amb SVE posaren de manifest uns rendiments d'extracció molt baixos (7,6 mg/h) malgrat l'assoliment d'uns radis d'influència acceptables (d'1 a 4,5 m). Es concloué que la viabilitat del tractament estaria condicionada per la localització de zones afectades per fracturació, amb les dificultats que això comporta (ARC, 2007).

Les biopiles recollien 5 tractaments diferents, combinant l'addició o no de nutrients amb condicions aeròbiques i anaeròbiques. Per al tractament de les aigües, s'avaluà l'eficàcia del tractament per bioremediació en tancs (biotancs) d'un metre cúbic d'aigua, extret del piezòmetre S-3. En total, s'avaluaren dos tractaments en tanc: un dels tancs amb addició de nutrients i l'altre, sense.

Tampoc cap dels tractaments biològics donà rendiments o eficiències satisfactòries (ARC, 2007).

En base als resultats de les proves pilot i amb l'objectiu d'interceptar les aigües d'escorrentia afectades, es decidí la construcció de dues rases d'intercepció (**Mapa 1 i Figura 1 de l'ANNEX E**). Les rases serien una barrera hidràulica a la contaminació de l'aquífer, permetent a mig termini la millora de la qualitat de les aigües en els pous afectats (ARC, 2007).

## **FCC-TPA (2007). Contaminació Romanent I Vigilància Ambiental**

### Avaluació del risc residual

Per a determinar els contaminants objectes d'avaluació de risc per exposició a través del sòl es comparà la concentració màxima detectada en el conjunt de les calicates durant l'estudi preliminar de 2005 amb els Nivells Genèrics de Referència (NGRs). Els NGRs estan establerts al Reial Decret 9/2005, de 14 de gener, pel que s'estableix la relació d'activitats potencialment contaminants del sòl i els criteris i estàndards per a la declaració de sòls contaminats (BOE, núm. 15, 18/01/2005). En absència de l'NGR corresponent, TPA el calculà segons el procediment inclòs en aquesta mateixa normativa.

Es consideraren compostos preocupants i objectes d'avaluació del risc per exposició des del sòl els CAHs CF, DCM, PCE i TCE, així com els pesticides Metoxiclor, Tetradifó, Dieldrin, Endosulfan- $\beta$  i Lindà ( $\gamma$ -HCH).

De les concentracions per sobre dels corresponents NGRs, s'agafà la concentració màxima per compost del conjunt de calicates realitzades sobre sòl no pavimentat i no sanejades per extracció de sòl.

Per a l'avaluació del risc per exposició a través de les aigües subterrànies afectades, es consideraren com a concentracions representatives les obtingudes a la campanya de mostreig del juliol de 2007, realitzada en els pous potencialment vulnerables. En absència de valors de referència específics, es consideraren contaminants crítics aquells que presentaren es presentaren en concentracions superiors als valors establerts pel Reial Decret 140/2003, de 7 de febrer, pel que s'estableixen els criteris sanitaris de la qualitat de l'aigua de consum humà (BOE, núm. 45, 21/02/2003). En el seu defecte, s'empraren els valors de referència pel consum d'aigües potables estipulats per l'OMS.

Els compostos preocupants i objectes d'avaluació a les aigües subterrànies foren els CAHs TCC, CF, PCE i TCE i els pesticides Molinat i Anisol.

Es considerà un escenari d'ús agrícola de secà, on els receptors potencials serien, principalment, els agricultors (considerats, a més, usuaris dels pous) i, en menor mesura, residents pròxims i possibles excursionistes. L'aqüífer seria el vector de dispersió. Els punts de risc per a la salut humana serien els pous de captació de les aigües subterrànies de la zona (pou Riba, pou Jorba i pou Ramonet) i d'aigües avall (pou Pujol).

L'avaluació de risc per a la protecció de la salut humana concloué que les aigües subterrànies i, en particular, l'exposició per ingesta, serien la principal via d'exposició amb risc de toxicitat inacceptable. L'exposició per ingesta, junt amb la inhalació de vapors emesos des de l'aigua afectada i la ingesta d'hortalisses regades amb aquesta aigua, suposaria un risc de carcinogènesi inacceptable.

Per últim, l'anàlisi de risc concloué que aquest seria acceptable per l'escenari i el marc conceptual definits, sempre i quan es mantinguin les prohibicions d'ús dels pous d'explotació Riba, Ramonet, Jorba i Pujol. En resposta, l'administració local ha mantingut vigent la prohibició d'ús dels pous de la zona fins a l'actualitat.

### Vigilància ambiental

El 2007 s'instaurà un pla de seguiment i control de les aigües subterrànies encara actiu. El seguiment de les aigües subterrànies es realitzà mitjançant CG-EM anuals sobre mostres d'aigua procedents de les rases d'intercepció i dels diferents pous i piezòmetres de la zona.



## CARACTERITZACIÓ FÍSICOQUÍMICA DE L'AQUÍFER

La caracterització i el seguiment de les aigües subterrànies s'ha fet a través dels onze piezòmetres realitzats durant l'estudi preliminar de TPA i dels pous d'explotació de la zona (**Mapa 1 de l'ANNEX F**).

### Fluctuacions Del Nivell Freàtic

En base als registres dels nivells piezomètrics, el torrent seria el punt de recàrrega de l'aquífer (ARC, 2007; Palau, 2008).

Palau (2008) observà un comportament hídric heterogeni vers al règim pluviomètric (**Figura 1 de l'ANNEX G**). Els punts amb fluctuacions del nivell piezomètric més acusats presentaren un patró d'evolució temporal més similar al règim pluviomètric. Les fluctuacions màximes dels nivells piezomètrics (*Groundwater Elevation Range* o GER) resulten de la diferència entre el nivell freàtic màxim i mínim assolit per unitat de mostreig. Els majors GERs s'assoliren a S-1, S-9 i S-10 (entre 7,59 i 6,72 m). Les variacions del GER entre els piezòmetres podrien ser causa de les diferències en el grau i característiques de fracturació del medi. (Palau, 2008).

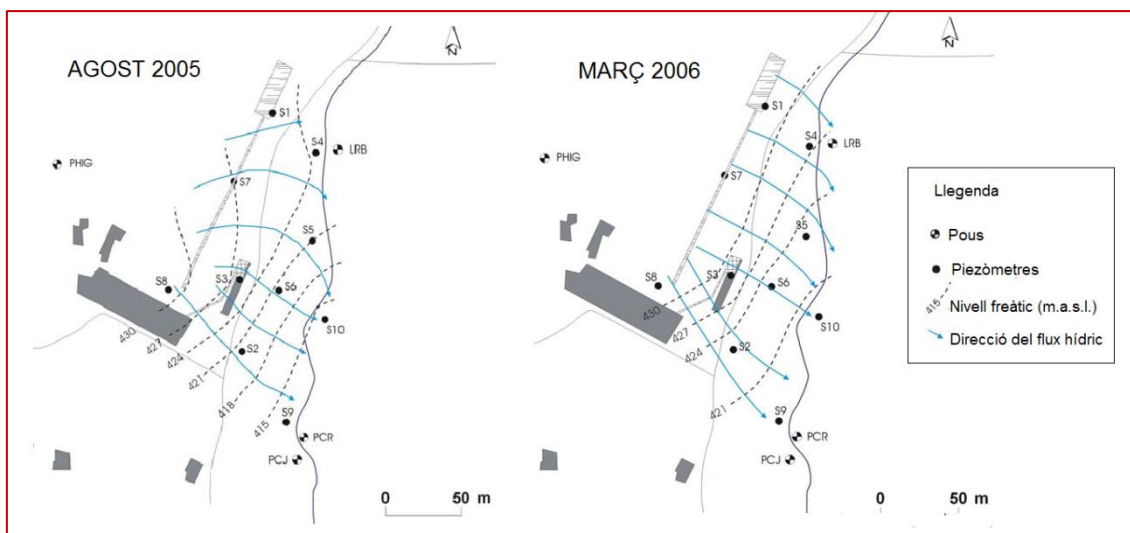
### Grau De Fracturació

Es detectaren fractures a les columnes litològiques dels piezòmetres S-1, S-3, S-6, S-7, S-8 i S-9. En general però, es tractaria de fractures tancades o d'obertura molt petita, sense indicis de contaminació i en baixa densitat (ARC, 2007; Palau, 2008). Sí es detectà, però, una gran fractura conductiva a 6 metres de profunditat a la zona de l'antic abocador (ARC, 2007).

### Direcció De Flux

El flux d'aigua subterrània, condicionat per la marcada topografia de la zona cap al torrent de Sant Bernabè, presentaria una component de direcció aproximada NW-SE a l'emplaçament. Un cop a la zona d'influència del torrent, el flux d'aigua subterrània agafaria una orientació aproximadament paral·lela al torrent, és a dir, N-S (Pijuán i Pintó, 2014).

L'estimació dels gradients hídrics (*i*) per Palau (2008) permeté detectar un canvi estacional significatiu en la direcció de flux a l'extrem NE de la parcel·la de Hightex (**Figura 3**). Així doncs, existirien canvis de direcció de flux prop d'S-1 i d'S-4, de WE (agost - 2005) a NW-SE (març - 2006), sent en principi aquest darrer escenari el dominant al llarg de l'any (Palau, 2008).



**Figura 3:** direcció del flux hídic subterrani a l'emplaçament de Hightex a l'agost del 2005 (a l'esquerra) i al març del 2006 (a la dreta). Font: Palau (2008).

## Conductivitat Hidràulica

Els *slug tests* i els assajos de bombament i de recuperació fets a la zona semblen indicar que l'emplaçament es troba sobre un medi poc permeable i conductor. Els valors de conductivitat hídrica ( $K$ ) obtinguts als diferents sondejos (**Mapa 1 i Taula 1 de l'ANNEX H**) es troben en un rang d'entre  $1E-4$  i  $1E-2$  m/d. Únicament el sondeig S-9 presentaria una  $K$  major ( $1E-1$  m/d), podent tractar-se d'una zona de flux preferencial (ARC, 2007). Les mesures de  $K$  obtingudes experimentalment s'inclouen al rang de  $K$  teòric per a matrius calcàries (de  $9E-5$  a  $5E-1$  m/d) segons la classificació de Domenico i Schwartz (1990). Per tant, no es pot confirmar que la fracturació del medi suposi una major permeabilitat (Palau, 2008).

Pijuán i Pintó (2014) modelitzà la hidrologia subterrània obtenint un bon ajust amb les mesures de camp del nivell freàtic, estimant una  $K$  homogènia per a tot l'aquífer de  $4,5E-3$  m/d. A més, estimà uns valors de transmissivitat ( $T$ ) d'entre 1 i  $15$  m<sup>2</sup>/d al pou Jorba i un cabal ( $Q$ ) de sortida de l'aquífer d'  $1,825E-3$  hm<sup>3</sup>/any. Semblaria que l'aquífer, en general, presentaria poca resposta a la descàrrega existent aigües avall del torrent, descàrrega deguda principalment a l'escorrentia superficial (Pijuán i Pintó, 2014).

Els pous d'explotació actuarien com a dipòsits d'aigua. D'acord amb els tests realitzats i les baixes  $K$  estimades, les taxes de recàrrega dels pous sota condicions de flux naturals serien baixes (ARC, 2007). Els grans volums d'aigua (desenes de metres cúbics) continguts als pous serien conseqüència dels seus grans diàmetres (entre 1,5 i 3 m).

## Geoquímica De Les Aigües Subterrànies

Químicament, les aigües de l'aqüífer són de tipus sulfatades càlciques i similars a l'aigua de pluja de la zona. A S-2 i S-8 però, les aigües s'han definit com a clorurades sòdiques i sulfatades sòdiques, respectivament (ARC, 2007). Inicialment, es considerà que les elevades concentracions de sodi en aquests piezòmetres serien indicatives de fonts de contaminació riques en aquest element alcalí, més que d'una marca litològica (ARC, 2007).

Estudis posteriors (Palau, 2008) semblen haver detectat fluxos d'aigua profunds rics en ions  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Na}^+$  que afectarien a S-4 i al pou Riba. La composició d'ions majoritaris a la part inferior del piezòmetre S-4 és molt similar a la obtinguda al sondeig Hightex (sondeig d'uns 105 m de profunditat).

Les parts inferiors d'S-2, S-7, S-8 i S-3 també mostraren concentracions importants de  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Na}^+$ , podent estar sota la influència d'aquestes aigües clorurades o bé, ser causa de la proximitat d'aquests punts als focus de contaminació d'organoclorats (Palau, 2008).

### Temperatura

Pel que fa la temperatura de les aigües subterrànies, aquesta disminuiria en profunditat des dels 16,7 °C fins a uns 9,7 °C als piezòmetres (Palau, 2008).

### pH

El pH varia de 6,56 a 7,69 als piezòmetres, presentant un rang més estret (de 6,76 a 7,15 unitats de pH) als pous d'explotació (Palau, 2008).

### Conductivitat elèctrica

La conductivitat elèctrica (CE) variaria en profunditat, dels 3,08E+3 i als 1,92E+4  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Cal indicar que el pou Riba i els piezòmetres S-4, S-3, S-8 i S-7 presenten un increment significatiu de la CE en profunditat. En particular, les CE més elevades, a Riba i S-4 (de fins a 4,17E+3 i 1,92E+4  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , respectivament), es deuen a la barreja de diferents tipologies d'aigua (Palau, 2008).

A més, Palau (2008) i Palau *et al.* (2014) realitzaren una caracterització de la distribució espacial i en profunditat del carboni orgànic dissolt (DOC), l'oxigen dissolt (DO) i de les condicions redoxs presents al subsòl.

### Carboni orgànic dissolt

El contingut de DOC varia entre els 2,2 i els 182,8 mg/l. En general, però, es troba per sota dels 10 mg/l. Es detectaren elevades concentracions de DOC a Riba, S-3, S-1, S-6 i a la part superior i mitja d'S-9 i S-8, respectivament. Es considera que això es degut a la proximitat d'aquests sondejos als focus de contaminació (cisterna de l'aparcament i zona d'abocament). Al pou Riba el DOC augmenta en profunditat, des dels 6,1 mg/l fins els 176,1 mg/l.

### Oxigen dissolt

El DO varia des de concentracions indetectables fins als 3 mg/l. A més, és major aigües avall que no pas l'inici dels transsectes, donant-se condicions anaeròbiques ( $DO < 1$  mg/l) a S-3, S-4, S-7, S-8 i a les parts inferior i mig dels piezòmetres S-9 i S-6, respectivament. S-1 i Riba, amb valors de  $DO < 1,4$  mg/l, també podrien considerar-se com a ambient anaeròbics.

### Condicions redox

La determinació de les condicions redox resulta de la conjunció de les mesures de potencial redox ( $Eh$ ) i de les concentracions en dissolució dels ions sulfat ( $SO_4^{2-}$ ), nitrat ( $NO_3^-$ ), bicarbonat ( $HCO_3^-$ ) i manganés ( $Mn^{2+}$ ).

En general, es conclou que existeix un gradient redox des de l'emplaçament i fins a l'eix del torrent (**Mapa 1 de l'ANNEX I**). Aquest gradient aniria des de condicions manganès/ferro reductores (S1 i cisterna de l'aparcament) fins a condicions més (S-10) o menys (S-6) aeròbiques. S'haurien detectat passant per condicions sulfat reductores a la part inferior dels piezòmetres S-3 i S-4.

Palau (2008) destacà que el rang de concentracions de nitrats i sulfats podria deure's en part a l'aplicació de purins en superfície i, en el cas del sulfat, a més, a fenòmens de meteorització del material geològic de la zona (guixos d'Òdena).

## ESTUDIS COMPLEMENTARIS

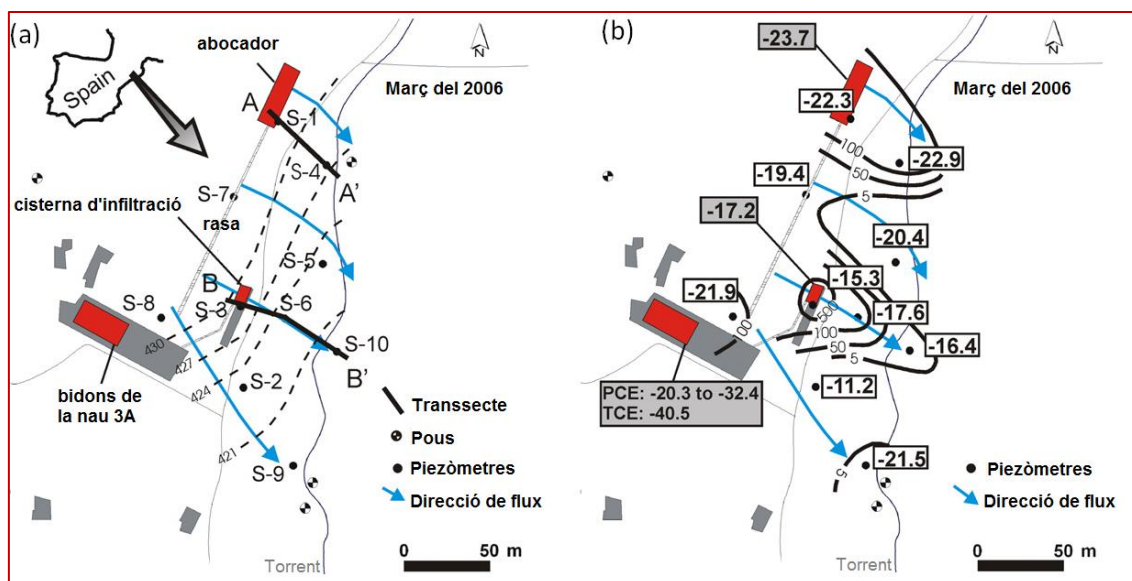
### Dinàmica De La Contaminació A L'aquífer

#### R+D+I ACA-UB. Estudis isotòpics

##### Plomalls de contaminació

Els estudis isotòpics de Palau *et al.* (2009) recolzarien les conclusions de TPA sobre l'origen de la contaminació i delimiten els plomalls de contaminació existents a les aigües subterrànies. Amb l'anàlisi isotòpica de compostos específics (AICE) es confirmà l'existència de dos plomalls de contaminació que anirien des de l'emplaçament de Hightex fins al torrent (**Figura 4**):

- A. el plomall que sorgeix des del focus de l'antiga zona d'abocament, que inclou la rasa d'intercepció (RI-A) i els piezòmetres S-1 i S-4; i
- B. el plomall des de la cisterna de l'aparcament, que inclou la rasa d'intercepció (RI-B) i els piezòmetres S-3, S-6 i S-10.



**Figura 4:** (a) plànol amb les isolínies (línies negres discontinües) de la superfície piezomètrica, la localització dels piezòmetres d'estudi (S-1 a S-10) i els focus potencials de contaminació (en vermell). A-A' i B-B' fan referència als transsectes estudiats com a plomalls. (b) Les corbes de nivell (en negre) representen la suma d'etens clorats (PCE, TCE i cDCE, en µmol/l) per columna piezomètrica. Els valors enquadrats en negre indiquen el sumatori dels diferencials del  $^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ ), en tant per mil, dels etens clorats obtinguts dels focus potencials (requadres grisos) i de les mostres d'aigua dels piezòmetres (requadres blancs). Pers als piezòmetres, el  $\delta^{13}\text{C}$  correspon a la mitjana de les mostres recollides a diferents profunditats mentre que, pels focus, es distingeix entre el diferencial obtingut pel PCE ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PCE}}$ ) i pel TCE ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{TRI}}$ ). Font: Palau *et al.* (2014).

També es conclougué que, probablement, la localització dels piezòmetres no ha permès detectar la trajectòria de flux real d'un tercer hipotètic plomall (a l'alçada de S-8 i cap a S-9).

### Fenòmens d'atenuació natural existents

Amb l'AICE es comprovà que, malgrat les condicions reductores presents a ambdós focus, només s'estarien donant fenòmens de biodegradació al plomall de la de cisterna de l'aparcament (**Figura 1 de l'ANNEX J**). L'anàlisi de l'evolució de diferents paràmetres geoquímics i les correlacions entre alguns d'aquests també ho recolzarien (Palau, 2008). En aquest plomall, les concentracions de PCE i TCE disminuïrien aigües avall. A més, no hi hauria una biodegradació significativa de cDCE, amb la conseqüent acumulació d'aquest al llarg del plomall.

Els autors detectaren, a més, certes interferències en el fraccionament isotòpic. Aquests ss'associaren a la possible presència de fenòmens de barreja amb lixiviats de TCE des d'algun punt de la ZNS pròxim a S-3 o S-6.

La complexitat del medi no hauria permès localitzar el punt de màxim potencial de biodegradació. Malgrat que S-6 i S-10 presentarien condicions més aeròbiques, podrien donar-se microzones amb fortes condicions de reducció biològicament actives. Al piezòmetre S-10, no s'aconseguí ajustar el model de flux correctament, podent-se justificar amb l'existència de processos de degradació abiòtics.

### Perfils verticals de contaminació

Espacialment, la distribució en profunditat dels CAHs (**Figura 1 de l'ANNEX K**) no seria homogènia, registrant-se un pic de COVs a uns 9 m de profunditat (Palau, 2008). A més, s'observà un descens significatiu dels nivells de COVs per sota de 13 m de profunditat. Això podria deure's a l'heterogeneïtat dels estrats geològics. A S-4, per exemple, la presència d'un estrat d'arenita als 10,5 i 12 m podria estar obstruint el transport vertical segons Palau (2008). L'activitat microbiològica també podria estar controlant la distribució vertical (Palau, 2008).

### Variacions anuals en les concentracions de TCE

Temporalment, les concentracions de TCE haurien disminuït als pous Riba i Jorba just al final de l'estació estival i augmentarien amb en el període de pluges primaveral (Palau, 2008).

Aquestes variacions estacionals també podrien associar-se amb les variacions en la direcció de flux que es donen al NE de l'emplaçament. Aquestes variacions en la direcció podrien haver desplaçar el centre del plomall, allunyant-lo del pou Riba. A més, el gradient hídric pròxim a Riba també es veuria reduït durant el període d'estiatge, fet que podria causar una disminució en la taxa de transport dels contaminants des dels focus.

Els canvis de concentració al plomall podrien haver estat també causa de variacions als focus. Durant el període humit es produïrien noves entrades de contaminant i, després, el sòl contaminat actuaria com un focus no estacionari (Palau, 2008).

### Microorganismes i metabolismes actius de degradació

Torrentó *et al.* (2012) féu un estudi de l'activitat microbiana existent i potencial als plomalls de contaminació. L'estudi es realitzà amb l'aplicació de tècniques moleculars sobre mostres d'aigua i de sediment dels piezòmetres S-1, S-3 i S-9.

Així es concloué que, tot i la determinació d'un alt grau de biodegradació d'etenoclorats i metanoclorats al piezòmetre S-3 mitjançant l'AICE, no es detectaren soques de *Dehalococcoides sp.* Aquest és el gènere per excel·lència amb soques amb capacitat per a la biodegradació completa d'etens clorats. La biodegradació completa es realitza via deshalogenació reductiva i genera etè (inocu). L'absència de *Dehalococcoides spp* s'atribueix a l'elevada concentració de TCC i CF, compostos inhibidors del gènere. L'activitat metanogènica a S-3 s'associà a una major presència d'eubacteris totals i una major representació d'arqueus metanogènics.

En els piezòmetres S-1 i S-9, amb menors nivells de contaminació, l'AICE hauria determinat una baixa (S-1) o nul·la (S-9) existència de processos de biodegradació. En canvi, les tècniques moleculars sí detecten la presència (tot i que en baixes concentracions) de *Dehalococcoides sp.*, així com la dels gens implicats en la deshalogenació reductiva. La seva presència indicaria cert potencial de biodegradació per aquesta via. També s'observà que a S-1 hi ha menys percentatge d'arqueus metanogènics en comparació a S-3, fet que podria relacionar-se amb el grau d'activitat biodegradadora determinada per l'AICE.

### Rases d'Intercepció

#### Hidròlisi alcalina dels CAHs

Follia i Jordan (2011) observà que la presència de residus de construcció-demolició (RCD) a les rases d'intercepció (i la consegüent basificació de les aigües) poden estar induint processos de degradació abiòtica dels CAHs mitjançant reaccions d'hidròlisi alcalina.

Follia i Jordan (2011) realitzà un estudi experimental de degradació dels CAHs per hidròlisi alcalina sota diferents tractaments (en presència de formigó, runa i en medi aquós basificat), intentant representar les condicions presents a les rases d'intercepció. A partir de les dades experimentals, concloué que l'eficiència de la degradació està fortament associada al grau

d'alcalinitat ( $\text{pH} > 12$ ) que, al seu torn, es dona més intensament en presència de formigó i aigua basificada que no pas runes. També observà que els metans clorats (CF) es degraden més ràpidament que els etens clorats (PCE, TCE) per hidròlisi alcalina.

Follia i Jordan (2011) va incloure un estudi isotòpic sobre mostres procedents de les pròpies rases. Amb aquest estudi, va poder determinar que:

- l'aigua de les rases provindria, principalment, de l'aquífer i, puntualment, de l'aigua de pluja infiltrada a través de la ZNS;
- a les rases existirien fenòmens d'hidròlisi alcalina, principalment, del CF. No es pogué demostrar la degradació abiòtica dels etens clorats (PCE i TCE) per trobar-se en menors concentracions.
- També es detectaren l'existència de fluctuacions en les concentracions dels CAHs, probablement associades a entrades de nova contaminació.

Per últim, Follia i Jordan (2011) suggerí la consideració de barreres reactives permeables amb runa per al tractament d'aigües afectades per compostos com el CF i el TCC.

### ARC - UB i GIRO. Estudi pilot: tractaments sostenibles a les rases

Per tal de gestionar de manera més sostenible les rases d'intercepció, la UB i GIRO realitzaren un estudi en col·laboració amb l'ARC (ARC, com. pers.; Torrentó *et al.*, 2012).

L'aigua emmagatzemada a les rases s'extreia periòdicament per bombament ( $50\text{-}75 \text{ m}^3$  per buidat amb un volum total de  $225 \text{ m}^3$  /any) i s'analitzava prèviament a la seva gestió *off-site*. Degut al seu alt contingut d'AOX (*Adsorbable Organic Halogens*), la seva gestió suposa un elevat cost econòmic i energètic.

Els estudis de tractament sostenible determinaren que les aigües que puguin drenar des de les rases cap a l'aquífer no suposarien una afecció important de l'atenuació natural existent en aquest. Per aquest motiu, es considerà innecessari realitzar cap mena d'acció sobre les rases. A més, es suggereix plantejar actuacions *in situ* amb oxidants químics (principalment, permanganat de potassi i/o persulfat) sobre les rases, en combinació amb els fenòmens d'hidròlisi alcalina (Torrentó *et al.*, 2012).



# MATERIALS I MÈTODES

Per a l'assoliment dels objectius inicials, les tasques realitzades poden agrupar-se en fases més o menys cronològiques.

## INFORMACIÓ DE PARTIDA

### 1. Recerca bibliogràfica

La primera fase d'estudi consisteix en conèixer el cas a través de la informació ja existent, començant per la continguda en l'informe preliminar de TPA (ARC, 2007) i els estudis posteriors realitzats a l'emplaçament (Palau, 2008; Marchesi, 2010; Follia i Jordan, 2011 i, Pijuán i Pintó, 2014; entre altres). També s'han consultat altres materials complementaris com a eines de suport (mapes, publicacions temàtiques de referència, manuals, etc.).

A més, es demanà amb antelació la sèrie climàtica disponible dels darrers 30 anys (des del juny de 1999 a l'octubre del 2014) de l'estació meteorològica (EM) d'Òdena (**Taula 1 de l'ANNEX L**) al Servei Meteorològic de Catalunya (SMC, *com. pers.*) per a possibles futurs tractaments. La sèrie inclou les variables: precipitació acumulada diària (PPT24h), temperatura mitjana diària (TM), temperatures màxima i mínima diàries (TX i TN, respectivament) i l'evapotranspiració de referència (ET<sub>o</sub>) diària, per considerar-se els paràmetres climàtics essencials.

Les dades dels anys compresos entre 2003 i 2014 s'han emprat per a la caracterització climàtica de la zona a través de la seva representació en un diagrama ombrotèrmic. No s'han emprat els anys anteriors el 2003 per la manca de continuïtat dels registres degut al canvi de localització de l'EM.

Per a l'obtenció del paràmetre *temperatura mensual mitjana de la sèrie*, en primer lloc, s'han hagut de calcular les *temperatures mitjanes mensuals per any* de la sèrie. Ambdós càlculs es poden executar i automatitzar amb la funció *PROMEDIO.SI.CONJUNTO* [1] del full de càlcul d'Excel (Microsoft Corporation®, 2010). Pel càlcul de la *precipitació mensual acumulada* (tant a nivell anual com pel conjunt d'anys) es pot emprar la funció *SUMAR.SI.CONJUNTO* [2] del full de càlcul d'Excel (Microsoft Corporation®, 2010).

$$T = \text{PROMEDIO.SI.CONJUNTO}(\text{rang}_{\text{valors}}; \text{rang}_{\text{criteri1}}; \text{criteri1}; \text{rang}_{\text{criteri2}}; \text{criteri2}) \quad [1]$$

$$P = \text{SUMAR.SI.CONJUNTO}(\text{rang}_{\text{valors}}; \text{rang}_{\text{criteri1}}; \text{criteri1}; \text{rang}_{\text{criteri2}}; \text{criteri2}) \quad [2]$$

On *rang<sub>valors</sub>* és el conjunt de registres del paràmetre objecte, temperatura (T) o precipitacions (P); *rang<sub>criteri1</sub>* seria el conjunt d'unitats de temps a considerar (p.e. els 12 mesos de l'any) i el *criteri1* correspondria al mes al que han de pertànyer els registres sobre els que fer la mitjana o sumar (segons la funció especificada). Per a obtenir la mitjana dels registres d'un mes específic dins del conjunt de registres de tota la sèrie, s'afegeix el *criteri2* (amb el corresponent *rang<sub>criteri2</sub>*) per a especificar la unitat de temps (*any*) desitjada.

## 2. Reconeixement en camp

Després d'haver consultat la memòria de les actuacions de TPA (ARC,2007), s'ha fet una visita a l'emplaçament per a realitzar un reconeixement de la zona en camp (**Figures 1 – 5 de l'ANNEX M**) i per realitzar un primer contacte amb els propietaris implicats en el cas: el Sr. Barnaus, nou propietari dels terrenys de Hightex i, el Sr. Jorba, propietari dels camps topogràficament per sota.

## TRACTAMENT DE LES DADES

### 3. Situació actual de la contaminació

Degut a les conclusions de l'avaluació del risc residual que féu TPA (ARC, 2007), l'anàlisi i el tractament de les dades s'inicia amb les dades generades en aquest període de seguiment (2007-14), on només es contempla el seguiment de les aigües subterrànies.

#### 3.1. Recopilació de dades i creació d'una base de dades (BD)

Així, es recopilen els valors de concentració per contaminant i punt de seguiment en una matriu que confronta les unitats de mostreig (files) amb els contaminants susceptibles d'anàlisi (columnes). Aquestes dades de concentració provenen de les anàlisis anuals per CG-EM de mostres d'aigua subterrània dels diferents punts de seguiment (rases, pous i piezòmetres) realitzades per l'ARC del 2007 al 2014 (ARC, com. pers.; **Taules 1-16 de l'ANNEX N**).

#### 3.2. Exploració de les dades

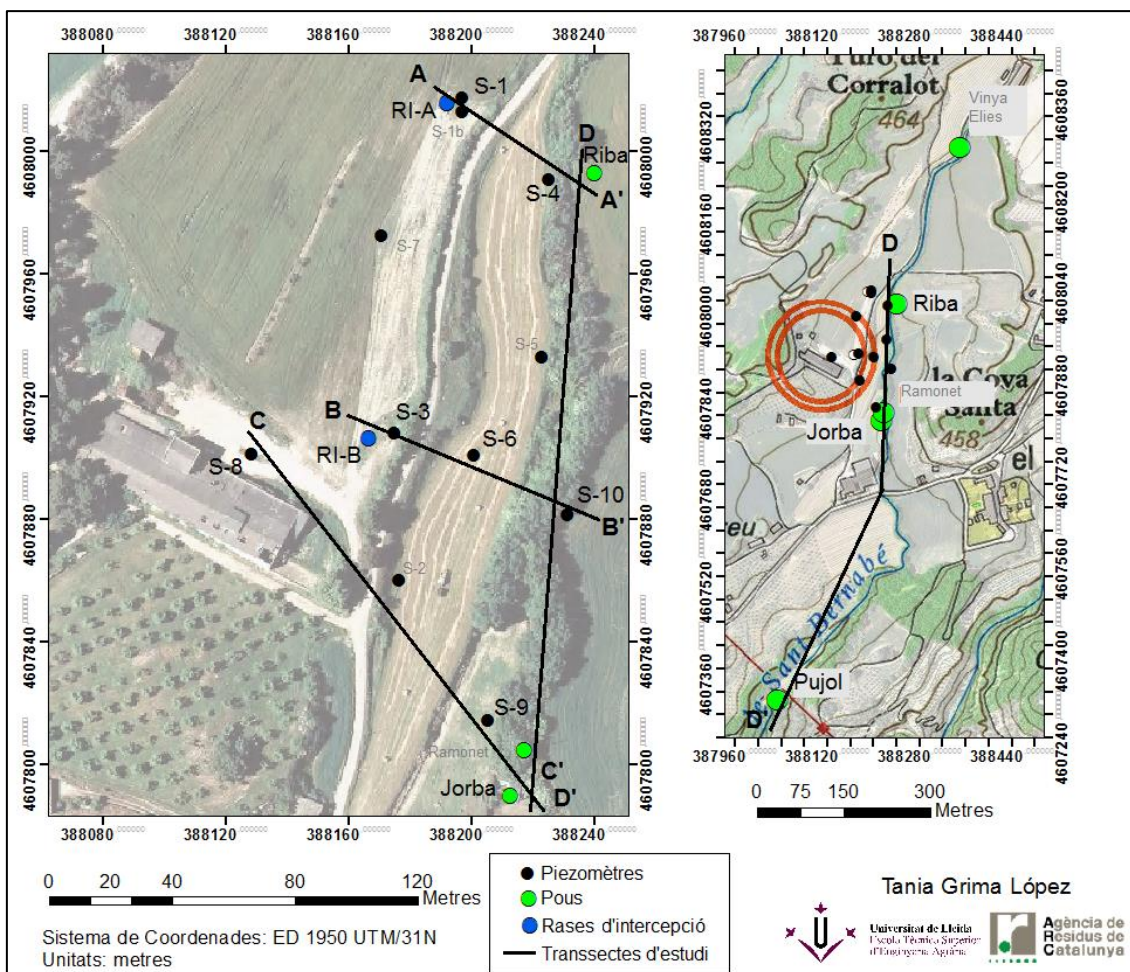
Abans de treballar amb les dades, se n'ha revisat la procedència i la qualitat. En concret, s'ha mirat el nombre d'anàlisis per CG-EM per UD i la continuïtat temporal d'aquestes al llarg del període de vigilància.

La fase de seguiment inclou un mostreig anual per unitat de mostreig. En total, s'han realitzat 8 mostres per punt de seguiment i es disposen de 18 punts de seguiment (les 2 rases d'intercepció, els 11 piezòmetres i els 5 pous d'explotació). Això resulta en un nombre considerable de dades de partida. Per tal de reduir l'esforç d'anàlisi s'han descartat aquelles UD's el seguiment de les quals hagi estat interromput, ja que poden haver deixat de ser informatius i/o representatius de la situació actual. Així es descarta: el piezòmetre S-7, per danys en la seva infraestructura que impossibiliten la recollida de mostres d'aigua des del 2010; el pou Vinya Elies (emprat inicialment com a pou control) per detectar-se la injecció d'aigua potable procedent de la xarxa municipal; i, per últim, el pou Ramonet, que es deixà de seguir per qüestions d'accessibilitat i per considerar que presenta un comportament similar al del pou Jorba (ARC, *com. pers.*).

A més, es considera que es pot reduir encara més l'esforç d'anàlisi sense una pèrdua substancial d'informació si aquest es focalitza sobre aquelles UD's aparentment més informatives. En aquest cas, s'entén que les unitats de seguiment més informatives serien aquelles que intercepten els plomalls de contaminació detectats a les aigües subterrànies. De la mateixa manera, aquelles UD's que permeten fer un seguiment a l'eix del torrent serien informatives degut al canvi de direcció de flux dins l'àrea d'influència fluvial. En base a aquestes dues observacions, també s'han exclòs del tractament els piezòmetres S-2 i S-5.

Per últim, es decideix no considerar les anàlisis realitzades al piezòmetre S-1b pels següents motius: en primer lloc, el seu dimensionament és clarament diferent a la resta de piezòmetres, pel que l'estudi comparatiu podria ser poc informatiu o resultar en interpretacions errònies; i, en segon lloc, per l'existència de dos punts de seguiment molt pròxims (a uns 5 m), una rasa d'intercepció i S-1.

Les unitats de seguiment considerades informatives s'han agrupat en transsectes d'estudi segons el plomall de contaminació que intercepten i la seva proximitat amb l'eix del torrent. Aquesta agrupació de les UD's en transsectes sembla especialment encertada pels COVs (en base als estudis isotòpics de Palau *et al.*, 2014). En conseqüència, s'han delimitat 4 transsectes d'estudi amb 3 – 4 unitats de seguiment a cadascun (**Mapa 5**).



**Mapa 5:** Transsectes i UD's (etiquetades en negre) objectes d'anàlisi. Les unitats analitzades s'indiquen amb una etiqueta en negre. També s'indiquen les UD's no analitzades (etiquetat en color grisenc i lletres de menor mida). El transsecte A-A' inclou les UD's RI-A, S-1, S-4 i Riba. B-B' inclou RI-B, S-3, S-6 i S-10. C-C' inclou S-8, S-9 i Jorba. I, per últim, D-D' inclou Riba, S-10 i Jorba. Font: elaboració pròpia a partir d'ICGC (2014)<sup>[1, 2]</sup>.

Així, el transsecte A-A' recull el plomall de contaminació originat sota l'antiga bassa d'abocament i en direcció cap l'eix del torrent. Les unitats de seguiment contemplades són la rasa d'intercepció a l'antiga zona d'abocament (RI-A), els piezòmetres S-1 i S-4 i l'antic pou d'explotació Riba, localitzat a l'eix del torrent.

El transsecte B-B' recull el plomall originat des de l'antiga cisterna de l'aparcament, també perpendicular i en direcció al torrent. Aquest transsecte inclou la rasa d'intercepció de l'aparcament (RI-B) i els piezòmetres S-3, S-6 i S-10.

El transsecte C-C' intenta representar l'hipotètic tercer plomall de Palau (2008), que aniria des de la zona de les naus (S-8) fins a l'eix del torrent (pou Jorba), passant pel sondeig S-9.

L'àrea d'influència del torrent es considera com el darrer transsecte d'estudi (D-D'), amb els punts de seguiment Riba, S-10, el pou Jorba i el pou Pujol, unitat més distal aigües avall del torrent.

### 3.3. Determinació dels contaminants objecte

Els compostos susceptibles d'anàlisi estan limitats als contaminants analitzats durant el període de seguiment (entre 17 i 20 compostos en funció de l'any de seguiment, **Figura 1 de l'ANNEX O**), ja que les CG-EM no són complertes i, per tant, són els únics pel que es pot determinar els nivells actualment romanents.

#### 3.3.1. Cerca d'uns valors de referència

Dels compostos detectats es consideren potencialment preocupants els que, en primer lloc, es presentin en concentracions per sobre d'uns "valors de referència". Per tant, un cop coneguts els compostos sotmesos a vigilància ambiental, cal cercar uns valors de referència amb què comparar-los. Els valors de referència es recullen a la **Taula 1 de l'ANNEX P**.

Inicialment, s'han agafat els valors de referència del projecte QUASAR de l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA, 2007), ja que no existeix cap document administratiu estatal o autonòmic de caràcter legislatiu que estableixi unes concentracions màximes de referència en aigües (ACA, 2007). En concret, s'han agafat els anomenats *Valor Genèrics d'Intervenció* (VGI). Els VGI es defineixen de manera diferent segons el grup de contaminants considerats però, bàsicament, representarien la concentració a partir de la qual es recomana actuar per considerar l'existència potencial de risc inacceptable per a la salut humana.

Per aquells compostos no contemplats per l'ACA (2007) es cercaren altres valors de referència emprats per entitats o institucions referents en l'àmbit de l'avaluació i gestió de la contaminació ambiental. Aquests valors de referència alternatius són, en ordre de preferència, l'*Intervention value* (IV) de les 'Taules Holandeses o *Dutch Table*' (VROM, 2009) i l'MCL (*Maximum Concentration Level*) de l'EPA (USEPA, 2009).

En el cas del PCE, tot i disposar de l'VGI, s'ha agafat el valor d'intervenció de les Taules Holandeses per ser més restrictiu i per considerar que la definició del paràmetre VGI està condicionada a l'aplicació d'un tractament amb unes eficiències de remoció determinades<sup>1</sup>.

Pel TCE (també del grup 4 dels VGI de l'ACA<sup>1</sup>) sí s'ha seleccionat l'VGI com a valor de referència degut a que aquest és més restrictiu que el present a les taules holandeses (VROM, 2009).

En cas de no disposar ni de l'VGI ni de l'IV, s'ha agafat el paràmetre MCL<sup>2</sup> de l'EPA (USEPA, 2009). Aquest és el cas del cDCE ja que, el VI de les taules holandeses fa referència a la suma dels isòmers *cis* (cDCE) i *trans* (tDCE).

Per últim, i degut a la manca de registres pel Molinat i l'Anisol a les fonts bibliogràfiques anteriors, s'han escollit els valors de referència recollits a l'OMS (2003) i Green i Pohanish (2005), respectivament.

Per a l'avaluació dels nivells de contaminació actuals s'han considerat els anàlisis per CG-EM dels anys 2013 i 2014 (**Taules 13 - 16 de l'ANNEX N**). En concret, s'han extret les concentracions màximes per compost i UD detectades durant aquest bienni per a fer una comparació amb els valors de referència. S'ha escollit la concentració màxima per tal de minimitzar l'error potencial per subestimació de les concentracions reals existents. Les mostres d'aigua s'han recollit a l'alçada del nivell piezomètric i Palau *et al.* (2009) demostraren que els CAHs s'acumulen a certa profunditat.

### 3.3.2. Estudi comparatiu dels nivells de contaminació dels contaminants objecte

Per poder comparar la magnitud en que es troben els diferents compostos per sobre de les concentracions de referència, s'ha calculat el quocient resultat de la relació entre les concentracions màximes (del 2013-14) per UD respecte als valors de referència. Aquest quocient se l'ha anomenat *factor d'excés (Fe)*. La representació dels *Fe* per compost i UD en columnes apilades ha permès identificar fàcilment els compostos amb major excés de concentració i els punts més afectats.

---

<sup>1</sup> El PCE i el TCE pertanyen al grup de contaminants 4. L'ACA (2007) defineix aquest grup com el 'constituït per aquelles substàncies d'origen antròpic, àmpliament distribuïdes a les aigües subterrànies i que en concentracions molt baixes poden generar riscos per la salut humana en gairebé tots els usos de l'aigua'. L'VGI associat a aquest grup de contaminants es defineix com 'la concentració que pot ser tractada amb tecnologies d'aireació convencionals de tal forma que amb l'eficiència del 95% s'aconsegueixi el valor genèric de no risc. És, per tant, la concentració que no suposaria risc pels usuaris potencials o actuals de l'aigua subterrània sempre i quan es realitzi el tractament adequat'(ACA, 2007).

<sup>2</sup> L'MCL es defineix com 'la concentració de contaminant màxima permesa en aigua de consum humà'. Els MCLs es fixen el més a prop dels MCLGs (Maximum Contaminant Level Goal), considerant l'ús de la millor tecnologia de tractament disponible i el cost. Els MCLGs són les concentracions màximes en aigua potable on no es té constància o no s'han detectat efectes negatius per a la salut dels grups socials més vulnerables. Els MCLGs només es basen en requeriments de salut pública, no té en compte les limitacions en les tecnologies de detecció ni de tractament pel que no són estàndards exigibles. Els MCLs són valors estàndards exigibles (USEPA, 2009).



### 3.3.3. Anàlisi de l'evolució històrica dels compostos objecte

Un cop determinats els contaminants objecte i les UD's objecte, s'han calculat els pendents de les tendències lineals i els coeficients de determinació ( $R^2$ ) corresponents (per compost i UD).

Els pendents i els coeficients de determinació poden obtenir-se fàcilment des de el format matricial de la BD mitjançant les funcions *PENDIENTE* i *COEFICIENTE.R2* del full de càlcul Excel (Microsoft Corporation®, 2010).

Es disposa així d'una visió general de l'evolució (ascens/descens) de cadascun dels compostos al llarg dels transectes d'estudi i del grau de robustesa de les tendències. Les tendències es consideraren bones si l' $R^2$  correspon a valors de 0,4 o més.

Per a la representació gràfica, s'han escollit les tendències del TCE. Es considera el TCE com a compost model i representatiu dels CAHs. Segons les concentracions del 2013-14, el TCE està àmpliament estès a l'emplaçament i seria el CAH amb més nombre de punts amb concentracions per sobre dels valors de referència.

Pel que fa a l'estudi de l'evolució de les concentracions d'Anisol i de Molinat a l'emplaçament, indicar que no s'han analitzat per transectes d'estudi. En el primer cas, per la delimitació de la presència únicament als focus i, en el segon, per la poca robustesa de les tendències en general.

### 3.3.4. Anàlisi complementari amb els registres piezomètrics

El registre piezomètric fet per l'ARC (com pers.) durant els mostrejos de seguiment a S-3 i el pou Riba (**Taula 1 de l'ANNEX Q**), s'han emprat com a paràmetre de suport a les observacions fetes amb les tendències temporals dels pesticides. S'ha fet una correlació entre els registres piezomètrics i els valors de concentració per UD.

Per a comprovar la continuïtat de flux de l'aquífer al llarg de l'eix del torrent, s'ha fet un estudi comparatiu de les fluctuacions del nivell piezomètric entre els punts de seguiment localitzats al llarg de l'eix del torrent. Això s'ha fet mitjançant la representació gràfica dels registres piezomètrics de Pijuán i Pintó (2014) i de l'ARC (com. pers.) D'aquesta manera es pot avaluar si el comportament hidrològic és similar al llarg del torrent.

Totes les dades procedents del període de seguiment s'han tractat amb el programari Microsoft Excel, versió 14.0.4760.1000 de Microsoft Office Professional Plus 2010 (Microsoft Corporation®, 2010).

### 3.3.5. Caracterització dels contaminants objectes

Un cop més o menys delimitats els compostos d'interès, s'inicia, simultàniament, la creació d'unes fitxes amb informació relativa als compostos (**ANNEX R**). Això hauria de permetre definir la dinàmica dels compostos en l'entorn i justificar els posteriors resultats i discussions.

Les fitxes es componen, en primer lloc, pels paràmetres identificadors del compost: el nom, sinònims i l'identificador *CASRN* de la IARC (*International Agency for Research on Cancer*), agència especialitzada de l'Organització Mundial de la Salut (OMS). També es recull l'origen de la substància (natural i/o de síntesi) i els usos associats a la seva producció industrial. A més, s'indica la potencialitat de carcinogènesi en éssers vius, a través de la classificació per grups de carcinogènesi establerts per la IARC (2015).

En segon lloc, s'inclou la informació essencial per a inferir la dinàmica del compost en l'entorn:

- La formulació i l'estructura química el compost.
- El pes molecular (PM, en g/mol).
- El punt d'ebullició o *Boiling point* (BP, en °C).
- El punt de fusió o *Melting point* (MP, en °C).
- Densitat relativa a l'aigua del compost pur.
- La pressió de vapor ( $P_v$ , en mm Hg a 20°C)
- La solubilitat en aigua ( $S_{H_2O}$ , en mg/l a 20-25 °C).
- Constant de Henry ( $H$ , en  $\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$  a 25°C).
- Els logaritme dels coeficients de partició octanol-aigua ( $\text{Log}_{10} K_{ow}$ ) i octanol-carboni ( $\text{Log}_{10} K_{oc}$ ).

Molts d'ells són paràmetres fisicoquímics essencials per a la interpretació de la dinàmica dels compostos en el medi. Poden indicar l'estat físic (sòlid, líquid, gas) i proporcionar informació sobre el potencial de partició al medi i el compartiment destí, així com les possibles vies d'exposició de preocupació per als treballadors i a la població en general (USEPA, 2012). La interpretació de la dinàmica al medi derivada dels valors per aquests paràmetres (**Figures 1 i 2 de l'ANNEX S**) s'ha obtingut dels intervals emprats per l'EPA (USEPA, 2012).



A més, a mesura que s'ha anat desenvolupant el treball, també s'anaren incorporant altra tipus d'informació com els microorganismes, rutes metabòliques i els factors d'inhibició implicats en la seva biodegradació.

Molta de la informació de partida de les fitxes s'ha obtingut a través del cercador HSDB (*Hazardous Substances Data Bank*) de TOXNET (NLM®, 1993). La informació més detallada o específica (per exemple, la referent a la biodegradabilitat) i alguns dels paràmetres fisicoquímics s'han hagut de cercar a través de publicacions científiques o llibres específics.

## **4. Identificació de les fonts de contaminació de les aigües subterrànies.**

### 4.1. ZNS. Sistemes d'Informació Geogràfica (SIG)

#### **Dades de partida**

Des del 2005 no s'ha tornat a fer cap determinació dels nivells residuals de la contaminació a la ZNS. A les CG-EM sobre mostres de sòl fetes durant l'estudi preliminar de TPA del 2005 (n=98 anàlisis), es cercaren 90 compostos diferents (**Taula 1 de l'ANNEX T**), dels quals se'n detectaren 37 (ARC, 2007).

Per a l'anàlisi espacial dels nivells de contaminació a la ZNS, s'ha creat una base de dades (BD) on només s'han inclòs els registres de les concentracions per CG-EM dels contaminants considerats d'interès (**Taules 1 – 4 de l'ANNEX U**).

S'han considerat com a contaminants d'interès a les CG-EM de la ZNS els detectats a la ZS en el darrer bienni (2013-14) per sobre del corresponent valor de referència en alguna de les UD's (124TCB, TCC, CF, PCE, TCE, Anisol i Molinat).

També s'han considerat d'interès els registres d'aquells pesticides o COVs catalogats com a "compostos crítics en sòls" durant l'estudi preliminar de TPA (ARC, 2007) per excedir els NGRs en una o més UD's (DCM,  $\gamma$ -HCH,  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH, Dieldrin, Endosulfan- $\beta$ , Metoxiclor, Tetradifó).

Així, els contaminants contemplats en el present document per a l'anàlisi amb SIG són 15:

- Els COVs-Cl: 124TCB, TCC, CF, PCE, TCE, DCM.
- Els pesticides  $\gamma$ -HCH,  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH, Dieldrin, Endosulfan- $\beta$ , Metoxiclor, Tetradifó, Anisol i Molinat.

La finalitat d'aquest anàlisi geoespacial de les concentracions en ZNS seria visualitzar els punts afectats i potencials focus de contaminació de les aigües subterrànies i detectar diferències entre compostos i/o grups.

### Tractament

En aquest cas, s'han realitzat consultes georeferenciades amb el programari ArcMap d'ArcGIS versió 10.1 (ESRI®, 2012) mitjançant la creació d'una taula derivada de la BD i la seva associació a una capa georeferenciada. Això permet visualitzar sobre ortofotomatge (ICGC, 2014<sup>[1]</sup>) les consultes d'interès i realitzar el posterior anàlisi fotointerpretatiu.

### Consultes

Les consultes d'interès i els passos realitzats sobre la BD s'exposen a continuació.

#### ***Consulta 1: A quins punts s'han detectat contaminants? De quina classe (Pesticides, COVs-Cl, Anisol o Molinat)?***

Això requereix la creació de noves columnes a la BD, anomenades *Detecció*, *D\_Pesticides*, *D\_CAHS*, *D\_Anisol* i *D\_Molinat*, totes en codi binari (0='No' i 1='Sí').

Aquests camps es poden crear fàcilment amb la funció *SUMAR.SI.CONJUNTO* del full de càlcul Excel (Microsoft Corporation®, 2010) i la seva translocació posterior al full que esdevindrà la taula a georeferenciar.

#### ***Consulta 2: Quins punts presenten per algun dels compostos dels clades definits (Pesticides, COVs-Cl, Anisol, Molinat) concentracions superiors als nivells genèrics de referència (NGRs)?***

Els nivells genèrics de referència (NGRs) són valors de referència amb caràcter legislatiu a l'estat i la comunitat autònoma on pertany l'emplaçament. El seu valor per compost depèn de l'ús del sòl objecte. Com a l'emplaçament existeixen zones actuals d'ús agrícola i d'ús industrial (sòl pavimentat i/o no cultivat), es recopilaren els NGRs d'ús agrícola i d'ús industrial vigents al RD 9/2005, de 14 de gener (BOE, núm. 15, 18/01/2005) pels compostos detectats (**Taula 1 de l'ANNEX V**). En cas de no indicar-se cap NGR per a un determinat compost, s'han agafat els calculats (segons el protocol també estipulat al RD 9/2005) per TPA (ARC, 2007). En el cas de l'Anisol, compost pel que no es disposa de cap càlcul d'estimació, s'ha atorgat el valor de

referència de 100 mg/kg de pes sec per a sòls d'ús agrícola (o 'altres usos'), en base a una excepció de la mateixa normativa<sup>3</sup>.

Per a respondre a la consulta correctament, cal indicar les condicions (sòl industrial o sòl agrícola) de cada punt de mostreig. S'afegí un nou camp a la BD on s'indicà l'ús actual del sòl (Ús, amb les opcions *industrial o agronòmic*) per poder assignar l'NGRs adequat per cada cas i interpretar correctament els resultats derivats d'aquest anàlisi.

Després, només cal emprar la funció *CONTAR.SI.CONJUNTO* del full de càlcul Excel (Microsoft Corporation®, 2010) per a obtenir un segon full de càlcul, amb les mateixes columnes i files, on s'indiqui en codi binari (0 = no, 1 = sí) si cadascun dels valors determinats per compost i UD excedeixen o no l'NGR corresponent.

***Consulta 3: A quina profunditat s'han obtingut els mostrejos positius (tant per sobre del límit de detecció com per sobre dels NGRs)?***

Amb el camp *profunditat* i l'agrupació de les profunditats de lectura en intervals o categories es pot generar un mapa colorimètric en funció de la profunditat mostrejada. Les categories s'obtingueren amb el programa ArcMap (ESRI®, 2012) en el mateix moment de definir la llegenda del mapa. Només va ser necessari especificar el nombre de categories o intervals desitjats i incloure els *no data* (amb el valor 0).

Les UD's que disposaven de més d'un anàlisi s'han hagut de resumir en 'un únic anàlisi' (fila) on s'han conservat les concentracions més elevades detectades per compost i s'ha especificat al camp *profunditat* el caràcter *multinivell* (amb el valor '9999').

***Consulta 4 : Quins punts no disposen de registres?***

Amb l'especificació de la condició de *no data* com a punt d'entrada a la llegenda es pot visualitzar fàcilment els punts no analitzats. Les UD's C-64, S-6, S-7, S-8 i S-10 no disposen de cap anàlisi per CG-EM a la ZNS.

***Consulta 5 : Quins punts han estat sanejats?***

---

<sup>3</sup> 'Per a substàncies de síntesi, es podrà aplicar el criteri de reducció el qual consisteix en adoptar com a NGR 100 mg/kg de pes sec en aquells casos en els que el valor calculat superi aquesta quantitat (BOE, núm. 15, 18/01/2005).

Com només es disposa de registres en ZNS previs a les actuacions de sanejament, s'ha condicionat la informació amb un camp addicional a la BD. Aquest camp, anomenat *Sanejament* seria una variable en codi binari (0 = no, 1 =sí) i indicaria si es va extreure el sòl afectat per unitat de mostreig durant el bienni 2005-06 segons ARC (2007).

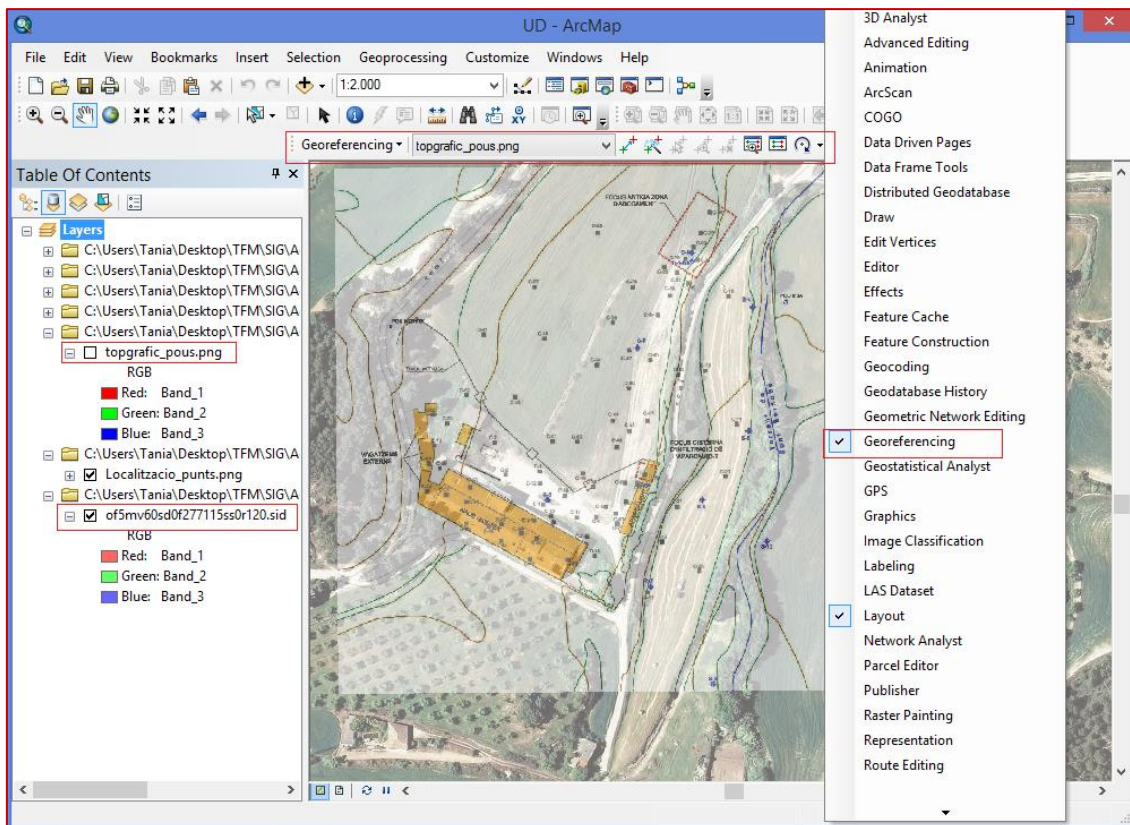
### Georreferenciació

Per a la georeferenciació de la taula resultant (**Figura 5**) i de les consultes, es requereix disposar de coordenades on ubicar les unitats cartogràfiques objectes (en aquest cas, les UD). Les coordenades de les rases d'intercepció, els pous d'explotació i els piezòmetres estaven registrats a ARC (2007). En canvi, les coordenades de les calicates (n = 75) s'han hagut d'obtenir a través del programari ArcMap d'ArcGis10.1 (ESRI®, 2012).

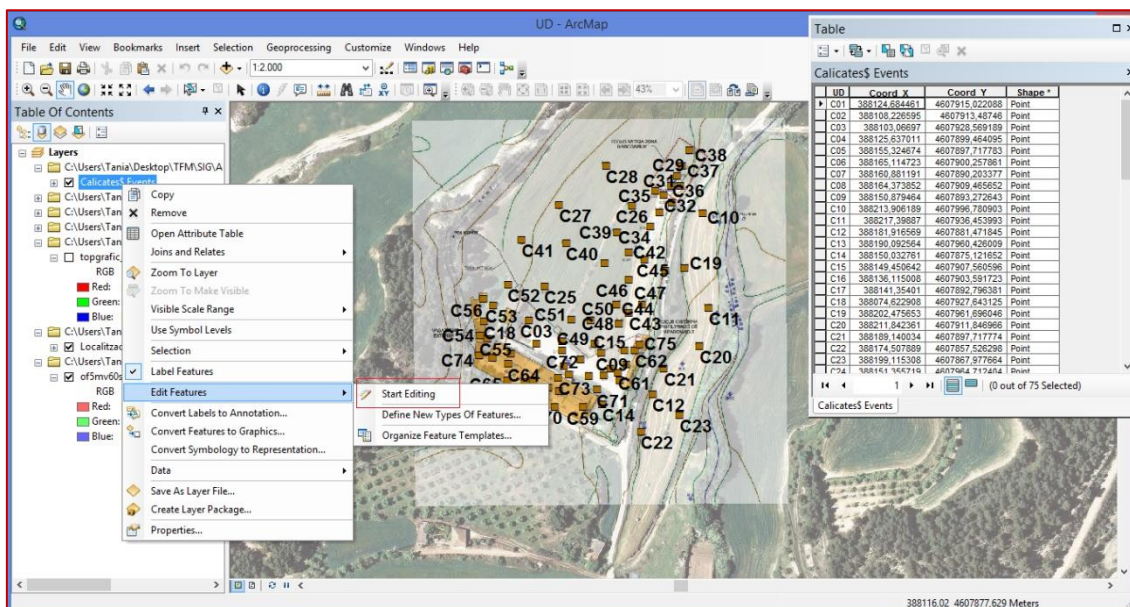
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	UD	prof_m	Sanejament	Detecció	D_Anisol	D_COVsCl	D_Pesticides	D_Molinat	NGR	NGR_Anisol	NGR_COVsCl	NGR_Pesticides	NGR_Molinat
2	C-01	2	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0
3	C-02	0,5	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0
4	C-03	0,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	C-04	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	C-05	9999	1	1	0	1	1	1	1	0	0	1	0
7	C-06	1,5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	C-07	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0

**Figura 5:** taula derivada de la BD, on s'inclouen les anàlisis per CG-EM sobre mostres de sòlides de la ZNS, per a l'anàlisi fotointerpretatiu amb SIG. A la fila 1 s'indica el nom de les variables (en columnes) per UD (fila) contemplades. Per cada UD s'indica la profunditat amb anàlisi positiu ('prof\_m', en metres; '9999' = múltiples profunditats). Les columnes de la C a la M inclouen paràmetres amb valors en codi binari (0 = no i 1= sí). A la columna C es valora si el sòl afectat s'ha extret de l'emplaçament. Les columnes de la D a la G indiquen si s'ha detectat algun compost sense concretar (columna D) o especificant la substància o grup de compostos detectat (anisol, COVs-Cl, pesticides o molinat). Les columnes de la I a la M indiquen si s'ha detectat cap compost en general (columna I) o específicament (columnes de la J a la M) amb concentracions per sobre del valor genèric de referència (NGR) per UD. Font: elaboració pròpia.

Per a obtenir les coordenades, primerament s'ha georeferenciat un plànol de TPA (ARC, 2007) amb la localització de les calicates mitjançant fotointerpretació sobre ortofotoimatge (ICGC, 2014<sup>[1]</sup>), capa sí georeferenciada (**Figura 6**). Un cop georeferenciat el plànol, es pot crear una capa de punts, extreure'n les coordenades (**Figura 7**) i incorporar-les a la BD en format '.xls'.



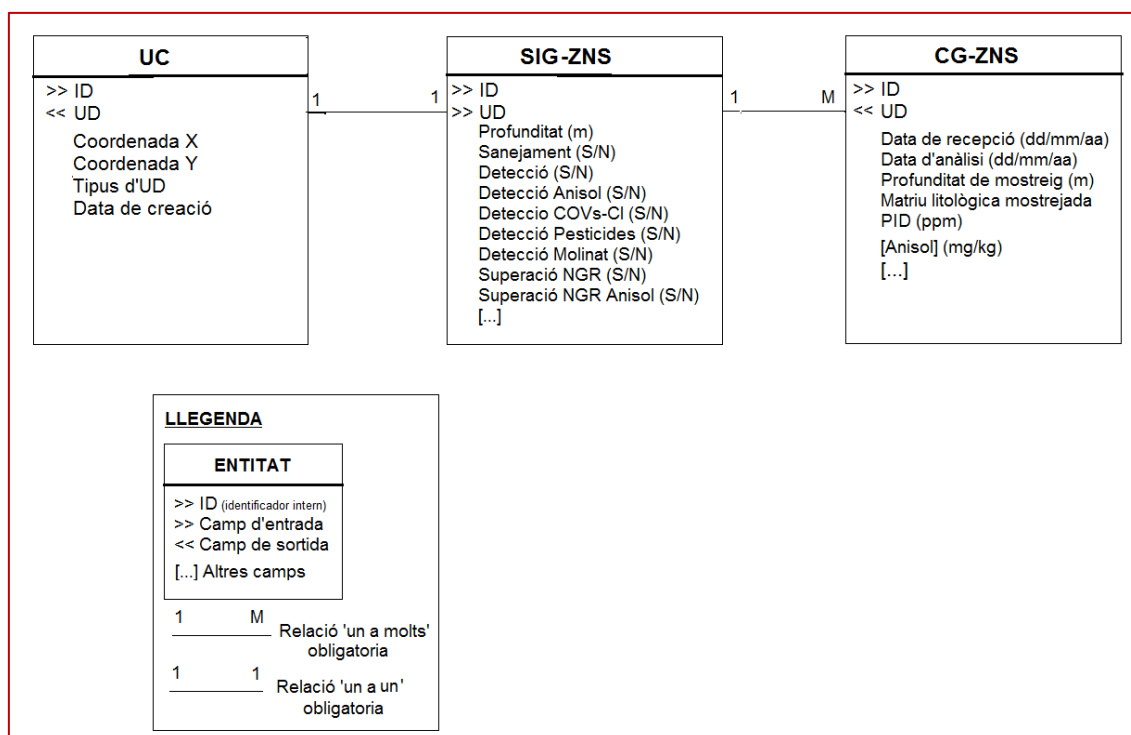
**Figura 6:** procés de georeferenciació d'un plànol (en format .png) amb la funció *Georeferencing* d'ArcGis 10.1 (ESRI®, 2012). En vermell, les capes carregades (l'ortofotoimatge en format .sid i el plànol), la barra d'eines del *Georeferencing* i la seva activació a la llista de funcions o eines del programari. Font: elaboració pròpia amb ArcGis10.1 (ESRI®, 2012), l'ortofotoimatge de 50cm/px vigent d'ICGC (2014) <sup>[1]</sup> i el plànol de localització de les calicates de TPA (ARC, 2007).



**Figura 7:** edició i creació d'una capa de punts, amb l'opció *Edit Features > Start Editin* d'ArcMap 10.1 (ESRI®, 2012), per a la georeferenciació de les calicates (quadrats marrons amb etiquetes negres) i l'obtenció tabulada de les coordenades (finestra *Table*). Font: elaboració pròpia amb ArcGis10.1 (ESRI®, 2012), l'ortofotoimatge de 50cm/px vigent d'ICGC (2014) <sup>[1]</sup> i el plànol de localització de les calicates de TPA (ARC, 2007).

## Entitat-relació

La **Figura 8** mostra el diagrama Entitat-relació de les BD emprades i els camps d'entrada de les dades associades.



**Figura 8:** diagrama *Entitat-relació* de la georeferenciació de les dades de CG-EM a la ZNS del subsòl. L'associació entre l'entitat CG-ZNS amb les Unitats Cartogràfiques (UC) ha requerit la creació d'una tercera entitat o BD, SIG-ZNS. Cada entitat (UC, SIG-ZNS i CG-ZNS) conté uns camps o atributs particulars (variables o columnes d'entrada de dades a la BD). Els atributs que permeten l'associació entre entitats s'indiquen amb els símbols '>>' i '<<'. Font: elaboració pròpia.

La BD de partida, els fulls d'Excel emprats per a incloure els camps addicionals i la taula georeferenciada s'exposen a l'**ANNEX W**.

### 4.2. Anàlisi numèric de les dades.

L'anàlisi fotointerpretatiu amb SIG s'ha complementat amb l'anàlisi numèric de les dades. En primer lloc, s'ha generat un gràfic rang-abundància en gràfic de columnes apilades per a visualitzar el nombre d'anàlisis on s'ha detectat cadascun dels contaminants analitzats i la fracció d'aquests en que se superen els NGRs.

En segon lloc, s'ha analitzat detalladament la distribució espacial (en profunditat i en superfície) de les anàlisis amb concentracions per sobre dels NGRs a nivell de compost/grup. Durant aquest, s'han agrupat les UD en trams (A = per sobre la línia d'oliveres; B= sota la línia



d'oliveres; C = camp del Sr. Jorba; D= sòl no pavimentat o pati; E = interior de les naus), creant un nou camp (zona) informatiu.

## 5. Estimació de la presència de fase lliure.

En base a les fonts bibliogràfiques consultades s'ha considerat oportú fer una estimació sobre l'existència o no de fase lliure al subsòl a partir de les anàlisis de les aigües del període de vigilància.

S'ha aplicat l'ús del mètode estimatiu proposat a la *Guia tècnica per a l'avaluació de la problemàtica del subsòl associada a compostos organoclorats* (Fernández-García et al., 2014). El mètode consisteix a multiplicar la fracció molar de la substància química del DNAPL per la seva solubilitat aquosa en estat líquid pur. Així s'obté la solubilitat efectiva ( $S_e$ ) dels solvents clorats.

Per això ha sigut necessari recopilar el pes molecular (PM) i les solubilitats en aigua ( $S_{H_2O}$ ) de tots els compostos considerats NAPLs quantificats als anàlisis per CG-EM objectes (**Taula 1 de l'ANNEX X**). En aquest cas, les solubilitats recopilades s'han determinat en condicions estàndards 25°C per ser les de més fàcil accés.

Primer, s'obtenen les concentracions en M (mol/l) de tots els compostos objecte (NAPLs). Com les anàlisis del laboratori exposen les concentracions en mg/l les conversió és senzilla [3].

$$[a]_i(M) = [a]_i\left(\frac{mg}{l}\right) \cdot \left(\frac{1g}{10^3 mg}\right) \cdot \frac{1}{PM\left(\frac{xg}{1mol}\right)} \quad [3]$$

Per obtenir la fracció molar de cada NAPL (X) només s'ha de dividir la concentració obtinguda (en M) pel sumatori de les concentracions (en M) del conjunt de NAPLs detectats i quantificats en el mateix anàlisi [4].

$$X = \frac{NAPL_i\left(\frac{mol}{l}\right)}{\sum NAPL_i\left(\frac{mol}{l}\right)} \quad [4]$$

Per obtenir l' $S_e$ , només s'ha de multiplicar la fracció molar de cada compost per la seva solubilitat en aigua ( $S_i$ ) [5].

$$S_e\left(\frac{mg}{l}\right) = X_i(adim.) \cdot S_i\left(\frac{mg}{l}\right) \quad [5]$$

Un cop calculada la  $S_e$  per cada cas, només cal determinar quines mesures de concentració superen en més d'un 1% l' $S_e$  corresponent [6].

$$\frac{[a]_i \left( \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right)}{S_e \left( \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right)} > 0,01 S_e \left( \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) \quad [6]$$

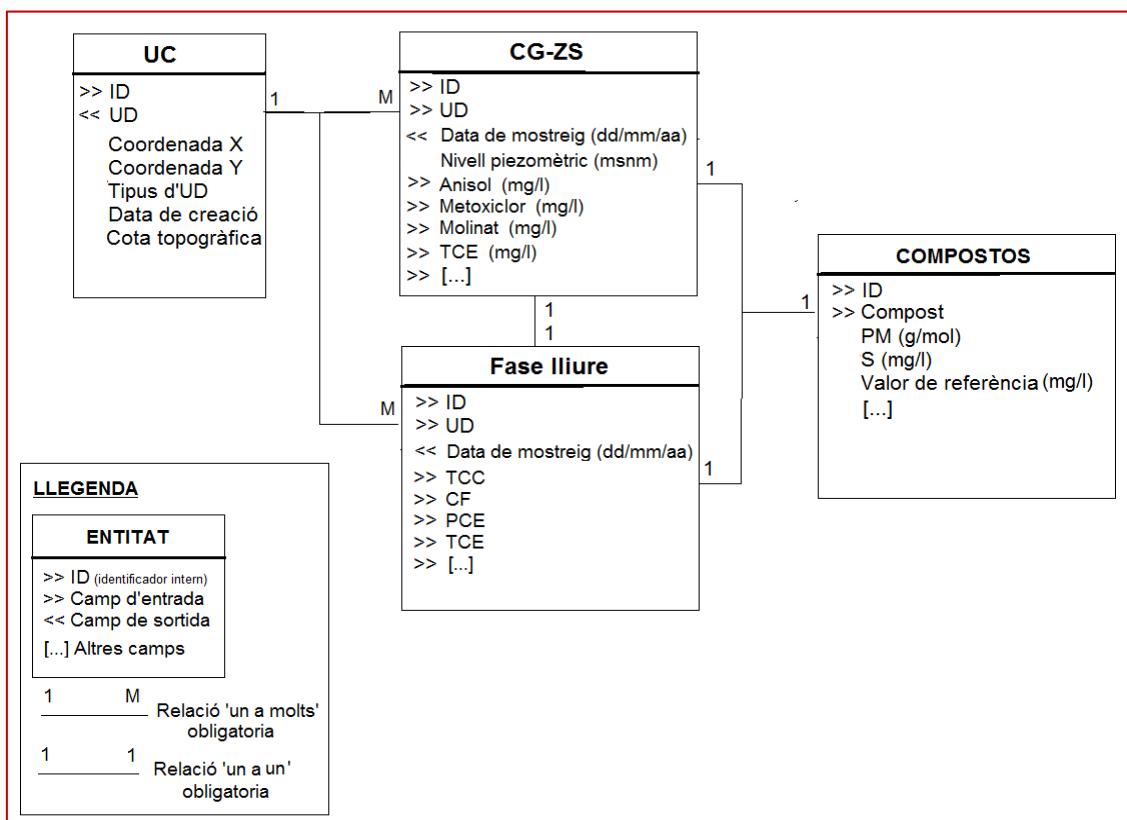
Si es calcula l'1% de l'S<sub>e</sub> en cada cas, es pot mirar determinar fàcilment quines concentracions (en mg/l) excedeixen aquest valor amb la funció *MAYOR.O.IGUAL* de l'Excel (Microsoft Coporation®, 2010) [7]. Així, els resultats es mostren en codi binari (0 = 'concentracions en menys de l'1% de l'S<sub>e</sub>' i 1 = 'concentracions en un 1% o més de la S<sub>e</sub>').

$$= \text{MAYOR.O.IGUAL}(\text{valor}; [\text{paso}]) \quad [7]$$

On *valor* és la concentració del contaminant i *[paso]* és el valor llindar, en aquest cas, l'1% de l'S<sub>e</sub>.

S'ha estimat la presència de fase lliure a partir de les anàlisis per CG-EM pels punts de seguiment S-1, S-3, S-4, S-6, S-8, S-9, Riba i Jorba dels anys 2007, 2011, 2013 i 2014 (ARC, *com. pers.*, ANNEX Y), per tal d'obtenir una representativitat espacio-temporal suficient.

L'anàlisi de la presència potencial de fase lliure és la darrera entitat de la BD de la ZS (**Figura 9**).



**Figura 9:** diagrama *Entitat-relació* de la informació corresponent a la zona saturada (ZS) del subsòl. La base de dades conté, des de la capa georeferenciada de punts (UC) i els anàlisis cromatogràfics realitzats (CG-ZS), fins els càlculs de fase lliure (*Fase lliure*) i les propietats fisicoquímiques dels compostos i valors de referència dels compostos (*COMPOSTOS*). Font: elaboració pròpia.



La BD constava, inicialment, de dues entitats: *unitats cartogràfiques* (UC) i *zona saturada* (CG-ZS), cadascuna amb uns camps d'entrada de dades particulars i d'interrelació. Cadascun dels punts de mostreig són les unitats cartogràfiques (UC) dels anàlisis espacials i, per tant, els camps de dades d'aquestes entitats inclouen el nom o identificador de la UD, les coordenades espacials (X i Y, en UTM's), el tipus d'unitat de mostreig (calicata o piezòmetre), la data d'aixecament o construcció i la cota topogràfica (en msnm).

L'entitat CG-ZS recull la informació relativa als resultats de les anàlisis anuals per CG-EM sobre mostres d'aigua subterrània realitzats durant la fase de seguiment (2007-14). Els camps d'entrada són l'identificador de la UD, la data de mostreig, l'alçada del nivell piezomètric (en msnm) i, com a l'entitat ZNS, el nom dels contaminants analitzats. En total, es disposa de 8 anàlisis anuals per unitat de seguiment analitzada en el present estudi (12 de les 18 unitats de seguiment teòriques).

Posteriorment, s'ha incorporat els fulls Excel corresponents a l'estimació de la presència de fase lliure i les propietats fisicoquímiques dels compostos objecte necessàries per als tractaments realitzats.

## VALORACIONS

### 6. Anàlisi del conjunt de les dades emprades

Aquest anàlisi del conjunt de les dades té dues vessants:

- Durant el plantejament i execució dels tractaments, cal valorar la qualitat de les dades i de les interpretacions resultants.
- Un cop interpretades les dades a nivell de tractament s'ha procedit a l'avaluació en conjunt, per tal de considerar la necessitat de realitzar intervencions a l'emplaçament.

### 7. Avaluació de les possibles actuacions futures

Per a avaluar les possibles futures actuacions, s'ha complementat la informació obtinguda al llarg de tot el desenvolupament del treball amb la consulta de manuals i publicacions diverses sobre l'estat de la qüestió, els protocols de disseny i tria de tractaments, estudis en laboratori i l'execució de tractaments en casos reals. La finalitat d'aquesta cerca és trobar un mecanisme o pautes per al plantejament d'unes actuacions de sanejament.

# RESULTATS I DISCUSSIONS

## AIGÜES SUBTERRÀNIES

### Estat Actual I Dinàmica De La Fase Dissolta

#### Nivells de contaminació actuals

Els compostos analitzats durant l'etapa de vigilància que excedeixen els valors de referència considerats en el darrer bienni (2013-2014) són: els pesticides Anisol i Molinat, els CAHs CF, TCC, PCE, TCE, *cis*-1,2-Dicloroetilè (cDCE) i els COVs-Cl 1,3-Diclorobenzè (13DCB) i 1,2,4-Triclorobenzè (124TCB) (**Taula 1**).

El Molinat es detecta arreu i, a més, excedeix la concentració de referència a la meitat dels punts de seguiment (**Taula 1**). Els CAHs (TCC, CF, PCE, TCE i cDCE) també tenen una distribució generalitzada i les concentracions es troben per sobre dels valors de referència en molts dels casos (del 50 pel cDCE i del 91,7% pel TCE).

Contràriament, la presència d'Anisol es limita als focus i punts de seguiment més pròxims (S-3), excedint la concentració de referència en tots els casos. Els COVS-Cl 13DCB i 124TCB també es detecten molt puntualment (a S-3, i a S-6 en el cas de l'13DCB) i únicament presenten concentracions superiors als valors de referència a S-3 (**Taula 1**).

Com a resultat, totes les unitats de seguiment presenten algun dels contaminants en concentracions preocupants, a excepció del pou Pujol, on únicament es detecta Molinat i en concentracions per sota del seu valor de referència.

La resta de compostos determinats a les anàlisis per CG-EM durant la fase de seguiment no excedeixen els valors de referència emprats (**Taula 1 de l'ANNEX 2**).

**Taula 1:** Concentracions màximes (en µg/l), per compost analitzat (columnes), unitat de mostreig ('UD') i transsecte d'estudi ('Transsecte') determinades per CG-EM durant el bienni 2013-14. Les concentracions per sobre dels valors de referència s'indiquen en vermell. Per últim, s'indica també el valor de referència (en µg/l) i el percentatge d'unitats de seguiment (n=12) on s'excedeixen els concentracions de referència per compost. TCC = Tetraclorur de carboni, CF = Cloroform, PCE =Percloroetilè, TCE = Tricloroetilè, cDCE = *cis*-1,2-Dicloroetilè, 124TCB = 1,2,4-Triclorobenzè i 13DCB = 1,3-Diclorobenzè. Unitats de seguiment (n=12): rases d'intercepció de l'antic abocador (RI-A) i de l'aparcament (RI-B), piezòmetres (S-1, S-3, S-4, S-6, S-8, S-9 i S-10) i antics pous d'explotació (Riba, Jorba i Pujol). Font: elaboració pròpia a partir d'ARC (*com. pers.*)

Transsecte	UD	Concentració màxima (µg/l) durant el bienni 2013-14								
		TCC	CF	PCE	TCE	cDCE	124TCB	13DCB	Anisol	Molinat
Valor de referència (µg/l)		30	210	40	50	70	150	1000	50	6
A - A'	RI-A	170	850	420	2490	-	-	-	150	17
	S-1	140	1770	410	3780	230	-	-	-	
	S-4	2530	1420	2090	3870	10	-	-	-	3
	Riba	910	1200	790	2500	150	-	-	-	7
B - B'	RI-B	300	1100	1060	6500	70	-	-	440	110
	S-3	2700	7080	3500	5500	4900	630	1450	8140	1400
	S-6	90	2520	1300	2740	4700	-	90	-	14
	S-10	30	80	40	400	1100	-	-	-	2
C - C'	S-8	530	470	4180	12900	50	-	-	-	1
	S-9	80	330	540	1940	120	-	-	-	2
	Jorba	20	80	130	420	60	-	-	-	1
D – D'	Pujol	-	-	-	-	-	-	-	-	1
% UD amb										
[i] > [i] ref. (n=12)		75,0	75,0	83,3	91,7	50,0	8,3	8,3	25,0	50,0

## Magnitud

S'ha quantificat la magnitud dels nivells de contaminació respecte les concentracions de referència. El factor resultant de la relació concentració màxima/concentració de referència se l'ha anomenat factor d'excés ( $F_E$ ). Amb els  $F_E$  s'observa que la quantitat de contaminant per sobre dels valors de referència és diferent segons el contaminant, el punt de mostreig i el plomall de contaminació (**Figura 10**).

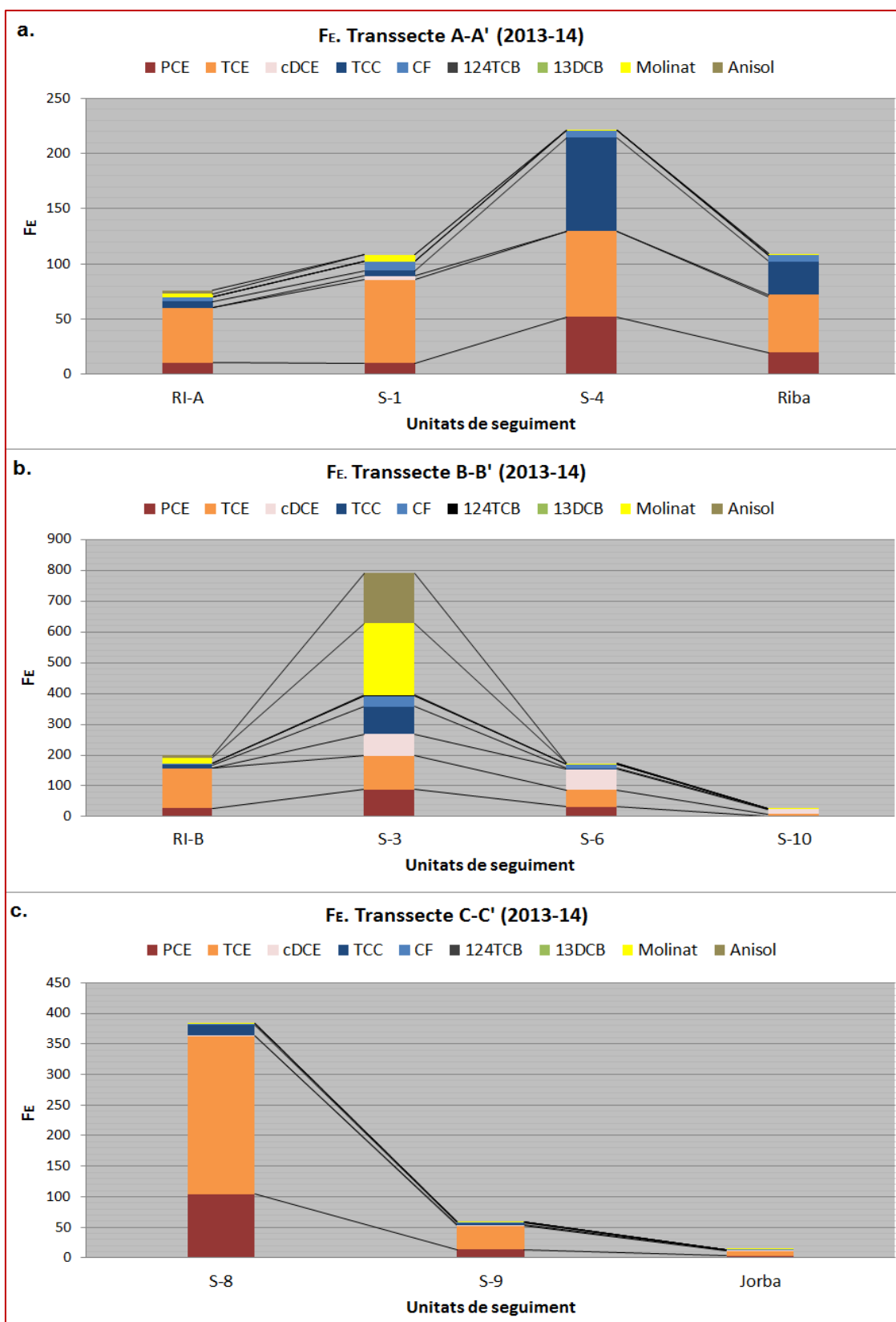
L' $F_E$  per compost i UD presenta un rang molt ampli, entre el 0,1 i 258. En general, els compostos que excedeixen en major mesura els valors de referència són els CAHs, principalment el TCE. Aigües avall dels plomalls, apareixen concentracions preocupants de cDCE, assolint valors positius de  $F_E$ . La UD més afectada seria S-3, seguida, en ordre decreixent, per S-8, S-4, RI-B, S-6 i Riba.

L'Anisol únicament presenta  $F_E$  als focus (sobretot a S-3) i el Molinat, contaminant molt estès, té uns  $F_E$  força baixos en comparació als CAHs (tret a S-3).

Al transsecte A-A' (**Figura 10a.**), la major càrrega de contaminació sembla haver-se desplaçat aigües avall del plomall (S-4 i Riba) més que no pas als focus.

Al transsecte B-B' (**Figura 10b.**), els  $F_E$  dels CAHs són menors al llarg del plomall. Contràriament, els  $F_E$  del cDCE van en augment aigües avall, d'S-3 a S-6, ja que els  $F_E$  a S-10 (en general) són menors.

A C-C' (**Figura 10c.**), s'observa una forta davallada dels  $F_E$ , molt acusada entre S-8 i S-9. En aquest cas, la contaminació en excés es deu bàsicament als nivells de PCE i de TCE.



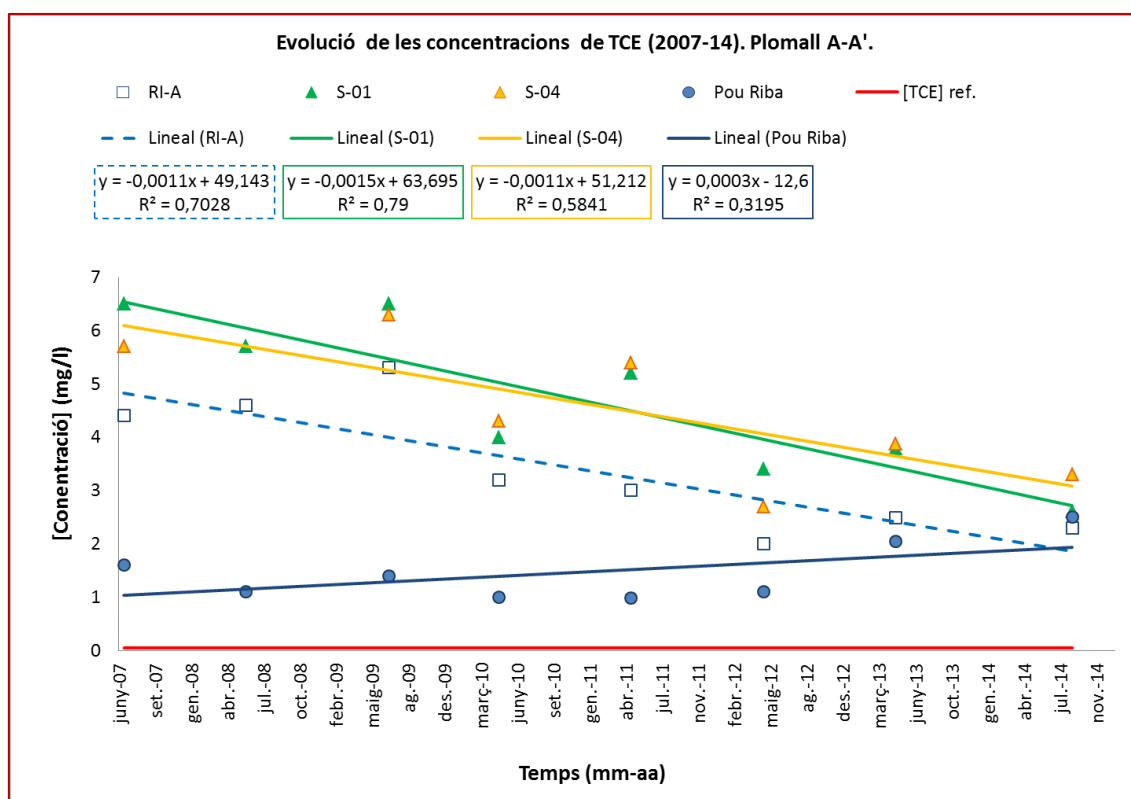
**Figura 10:** 'factor d'excés' ( $F_E$ , adimensional) per contaminant i unitat de seguiment.  $F_E$  és el quocient resultant de dividir la concentració màxima amb la concentració de referència. Les unitats de seguiment estan agrupades per plomalls de contaminació (A-A' = plomall de l'antic abocador (figura a.), B-B' = plomall de la cisterna de l'aparcament (figura b.) i C-C' = l'hipotètic plomall des de les naus cap a S-9 (figura c.). Font: elaboració pròpia a partir d'ARC (com.pers.).

## Evolució històrica de les concentracions

### CAHs

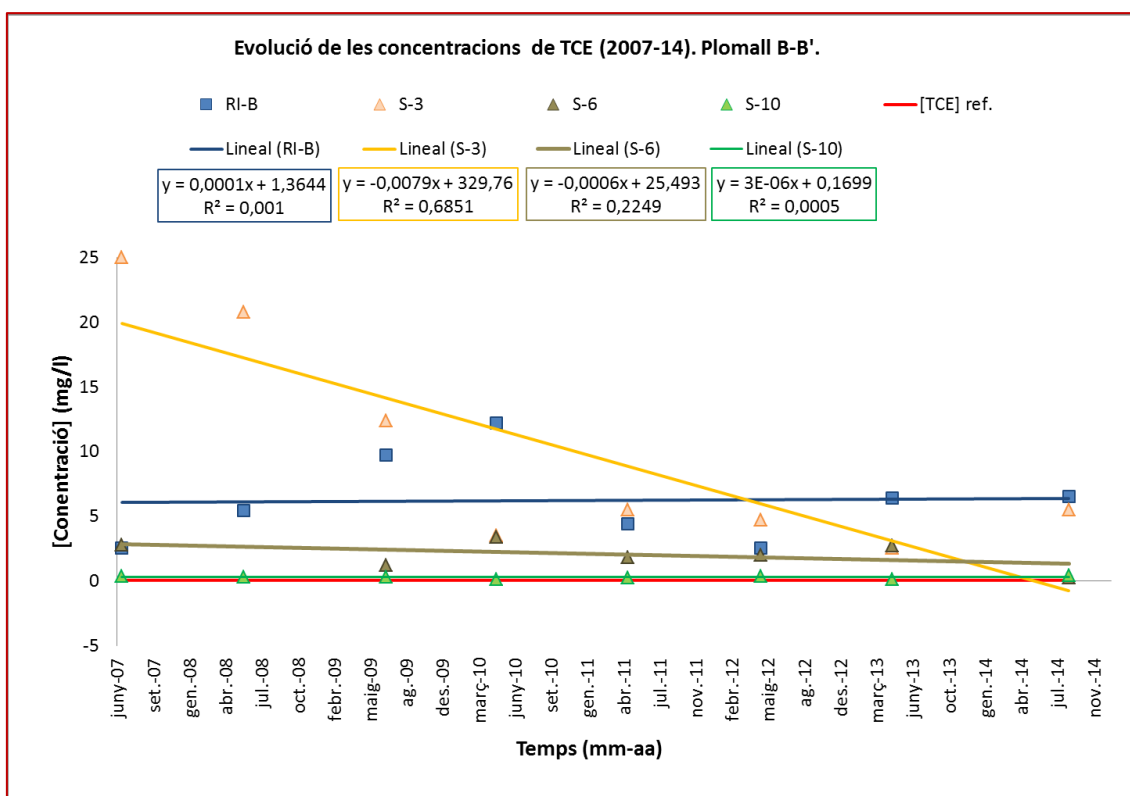
L'evolució espacio-temporal de la contaminació als diferents plomalls d'estudi s'exposa a continuació amb l'evolució temporal del TCE, considerat compost representatiu del conjunt de CAHs (tret del cDCE, comentat més endavant).

La contaminació sembla augmentar aigües avall del plomall A-A' (**Figura 11**), a Riba, únic punt del plomall on tots els CAHs presenten tendències creixents (**Taula 1 d l'ANNEX AA**). Els punts de major disminució corresponen a S-1 i S-4. Pels CAHs de major pes molecular (TCC i PCE) les reduccions més importants són menors i es produeixen principalment a S-4 (**Taula 1 de l'ANNEX AA**).



**Figura 11:** evolució espacio-temporal de les concentracions de TCE (en mg/l) per unitat de seguiment del plomall A-A' durant el període de seguiment (2007-14). Unitats de seguiment: RI-A (rasa d'intercepció de l'abocador), piezòmetres S-1 i S-4 i antic pou d'explotació Riba. S'indica l'equació i el coeficient de determinació ( $R^2$ ) per unitat de seguiment de la tendència lineal corresponent. També s'indica la concentració de referència en aigües pel TCE. Font: elaboració pròpia a partir d'ARC (com. pers.).

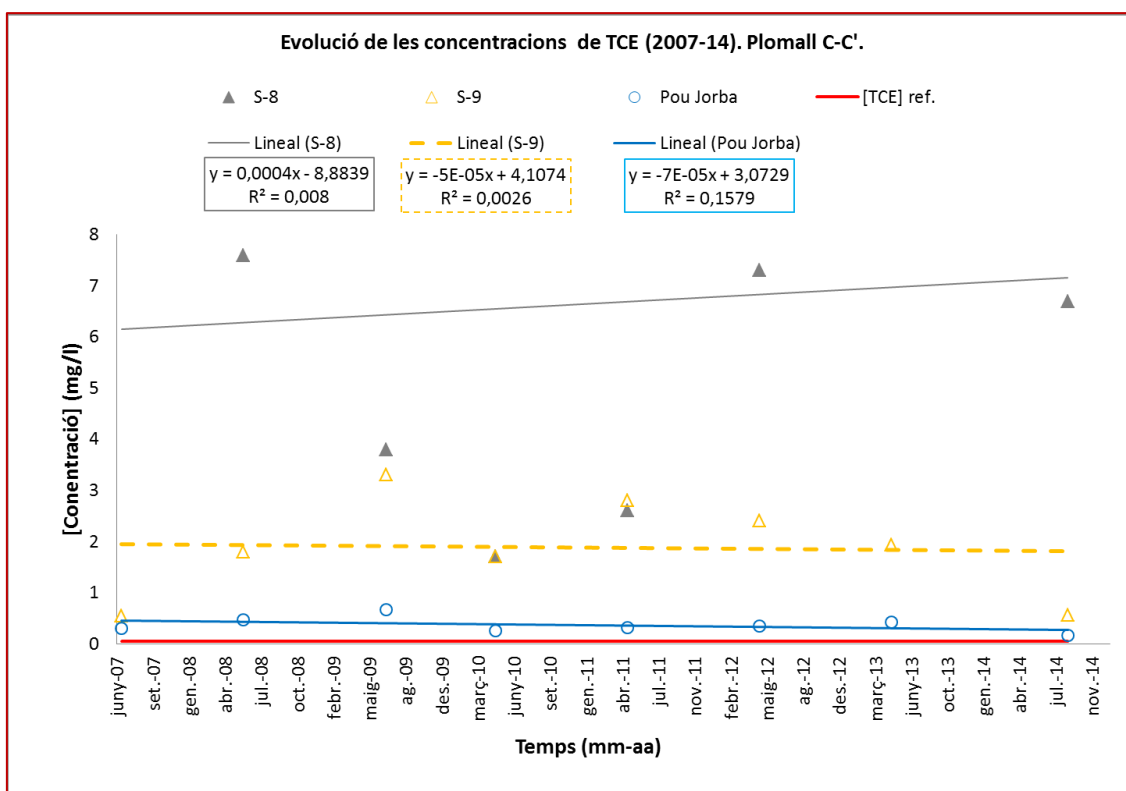
A B-B', els majors descensos dels nivells, com al plomall A-A', també es localitzen prop del focus de contaminació, en concret a S-3 (**Figura 12**). Però a diferència amb el plomall A-A', la rasa d'intercepció (RI-B) presenta un tendència d'increment de les concentracions de TCE i PCE (**Figura 12, Taula 1 de l'ANNEX AA**).



**Figura 12:** evolució espacio-temporal de les concentracions de TCE (en mg/l) per unitat de seguiment del plomall B-B' durant el període de seguiment (2007-14). Unitats de seguiment: RI-B (rasa d'intercepció de l'aparcament), i piezòmetres S-3, S-6 i S-10. S'indica l'equació i el coeficient de determinació ( $R^2$ ) per unitat de seguiment de la tendència lineal corresponent. També s'indica la concentració de referència en aigües pel TCE. Font: elaboració pròpia a partir d'ARC (com. pers.).

A S-8 (plomall C-C') les concentracions dels CAHs, com a Riba, van totes a l'alça però aquestes tendències no prosperen aigües avall del plomall, on les concentracions més aviat semblen de créixer (**Figura 13, Taula 1 de l'ANNEX AA**).





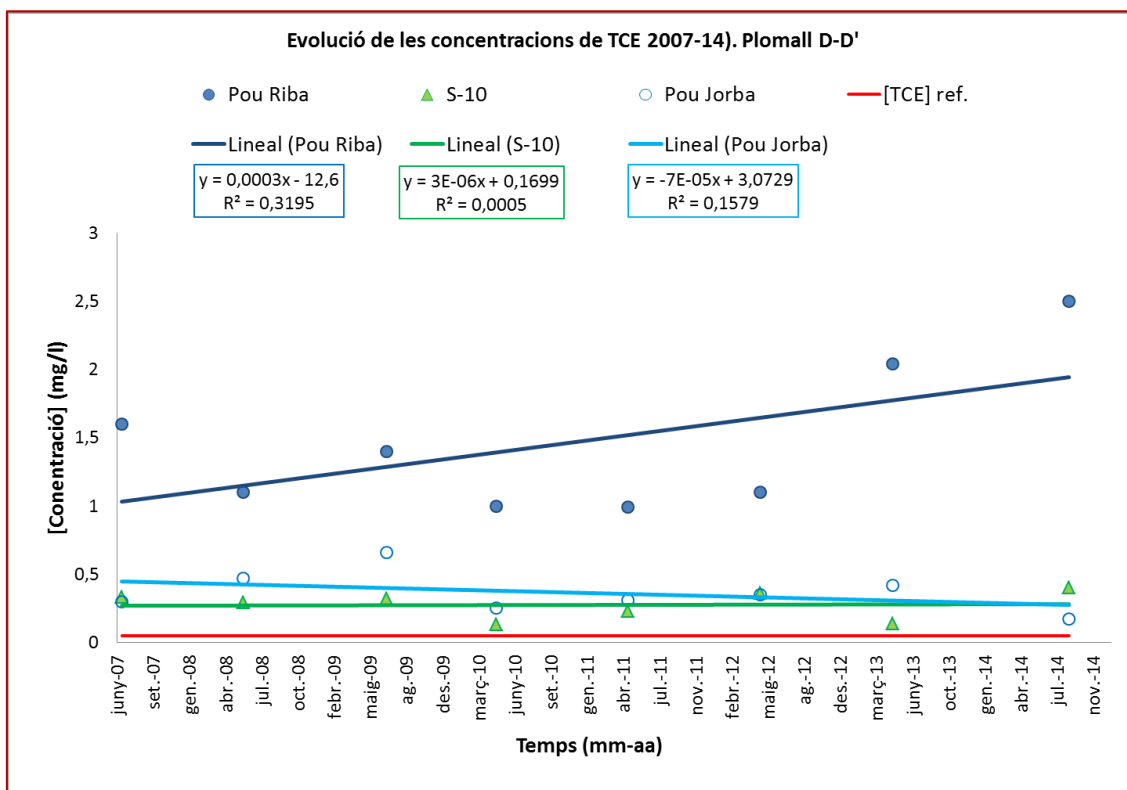
**Figura 13:** evolució espacio-temporal de les concentracions de TCE (en mg/l) per unitat de seguiment del plomall C-C' durant el període de seguiment (2007-14). Unitats de seguiment: piezòmetres S-8 i S-9 i antic pou d'exploració Jorba. S'indica l'equació i el coeficient de determinació ( $R^2$ ) per unitat de seguiment de la tendència lineal corresponent. També s'indica la concentració de referència en aigües pel TCE. Font: elaboració pròpia a partir d'ARC (com. pers.).

En general, la robustesa de les tendències no és gaire elevada (**Taula 2 de l'ANNEX AA**). Només un 41,1% de les tendències presenten un coeficient de determinació bo ( $R^2 \geq 0,4$ ). De les restants, un 30 % no assoleix un  $R^2$  de 0,1. Això es tradueix en tendències poc clares. Les tendències bones es concentren, pel que fa a compostos, als CAHs CF i TCE i, pel que fa a plomalls, a A-A'. Només S-3 presentaria bons  $R^2$  per les tendències de tots els CAHs (sense considerar el cDCE). Per contra, les menys robustes ( $R^2 < 0,1$ ) pertanyen en gran part a les tendències de PCE i TCC, així com a les unitats de seguiment S-9 i Jorba (**Taula 2 de l'ANNEX AA**).

La presència del cDCE es dona als tres plomalls i les tendències són creixents generalment, tret a S-6 i S-9 (**Taula 2 de l'ANNEX AA**). En general, S-3 i S-1 serien els punts de seguiment on el pendent de creixement és major. El cDCE només presenta uns  $R^2$  bons a S-1, S-4, RI-B i S-8.

Per últim, al llarg de l'eix del torrent (transsecte D-D') no sembla que l'increment de la contaminació a Riba s'estigui donant també aigües avall (sobretot a Jorba), on les

concentracions dels CAHs, en general, es mantenen o disminueixen (**Figura 14, Taula 1 de l'ANNEX AA**).

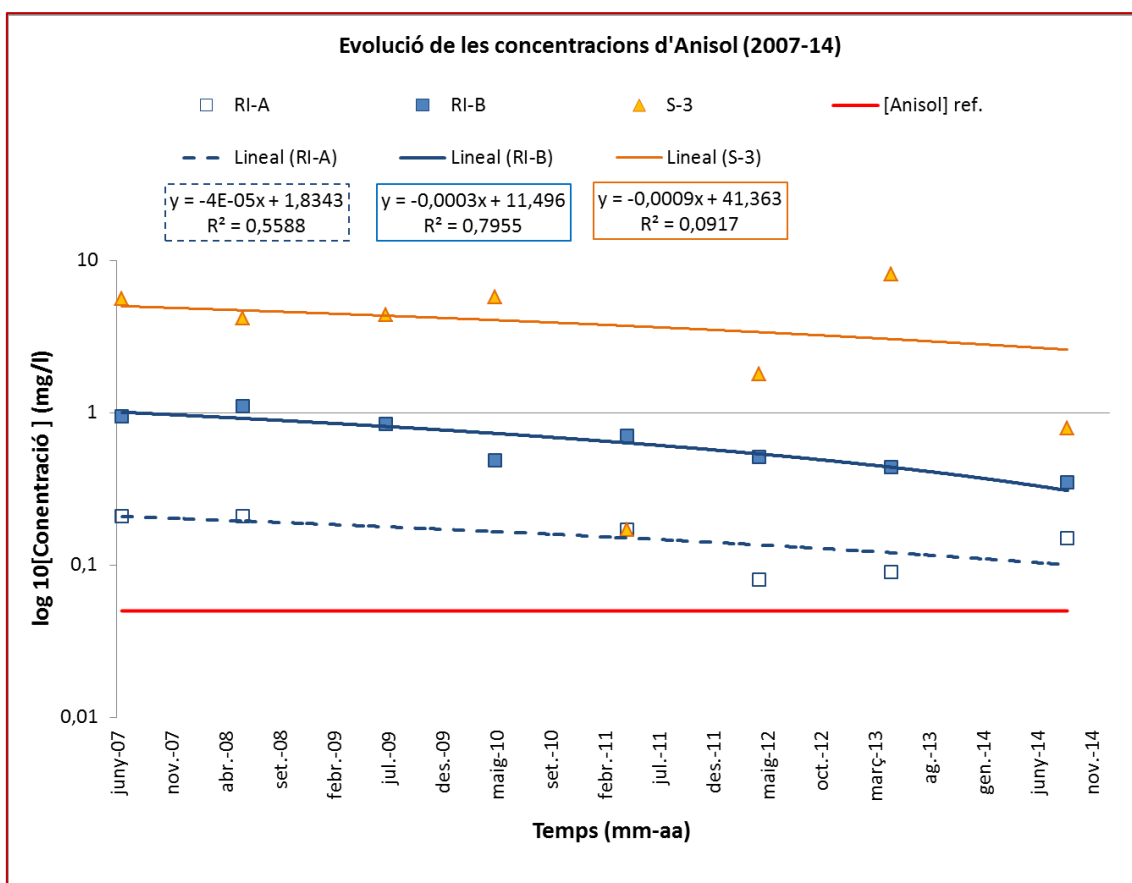


**Figura 14:** evolució espacio-temporal de les concentracions de TCE (en mg/l) per unitat de seguiment del plomall D-D' durant el període de seguiment (2007-14). Unitats de seguiment: l' antic pou d' explotació Riba, el piezòmetre S-10 i l' antic pou d' explotació Jorba. S' indica l' equació i el coeficient de determinació ( $R^2$ ) per unitat de seguiment de la tendència lineal corresponent. També s' indica la concentració de referència en aigües pel TCE. Font: elaboració pròpia a partir d'ARC (com. pers.).

Pel que fa a la resta de COVs-Cl detectats (124TCB i 13DCB), les tendències són creixents a S-3 i, en el cas de l'13DCB, també a S-6 (**Taula 1 de l'ANNEX AA**). En tots els casos, tret pel 124TCB a S-3, l' $R^2$  és baix ( $R^2 \leq 0,11$ ).

## Anisol

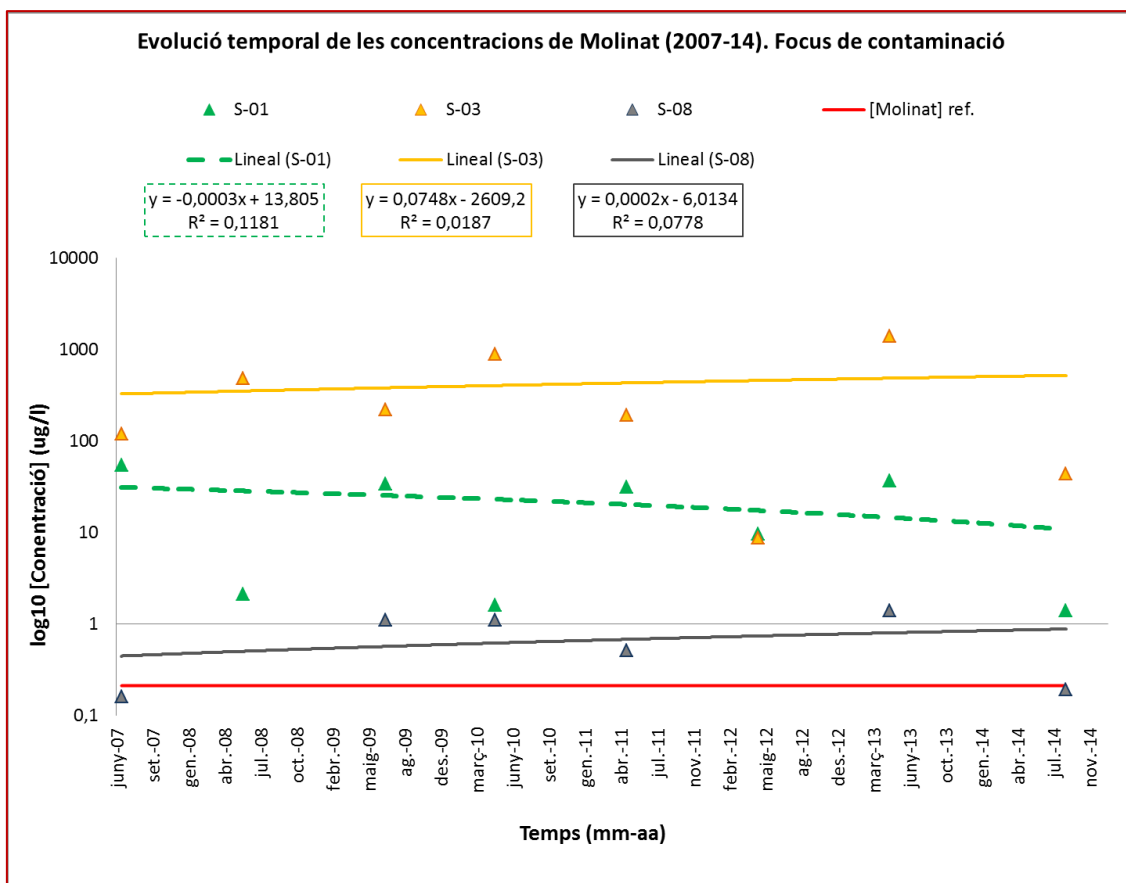
L'Anisol presenta unes tendències lineals decreixents a les rases d'intercepció (**Figura 15**) i, en ambdós casos, les tendències semblen robustes ( $R^2 > 0,4$ ). D'altra banda, tot i que la tendència és també decreixent a S-3, la robustesa d'aquesta és baixa ( $R^2 = 0,09$ ).



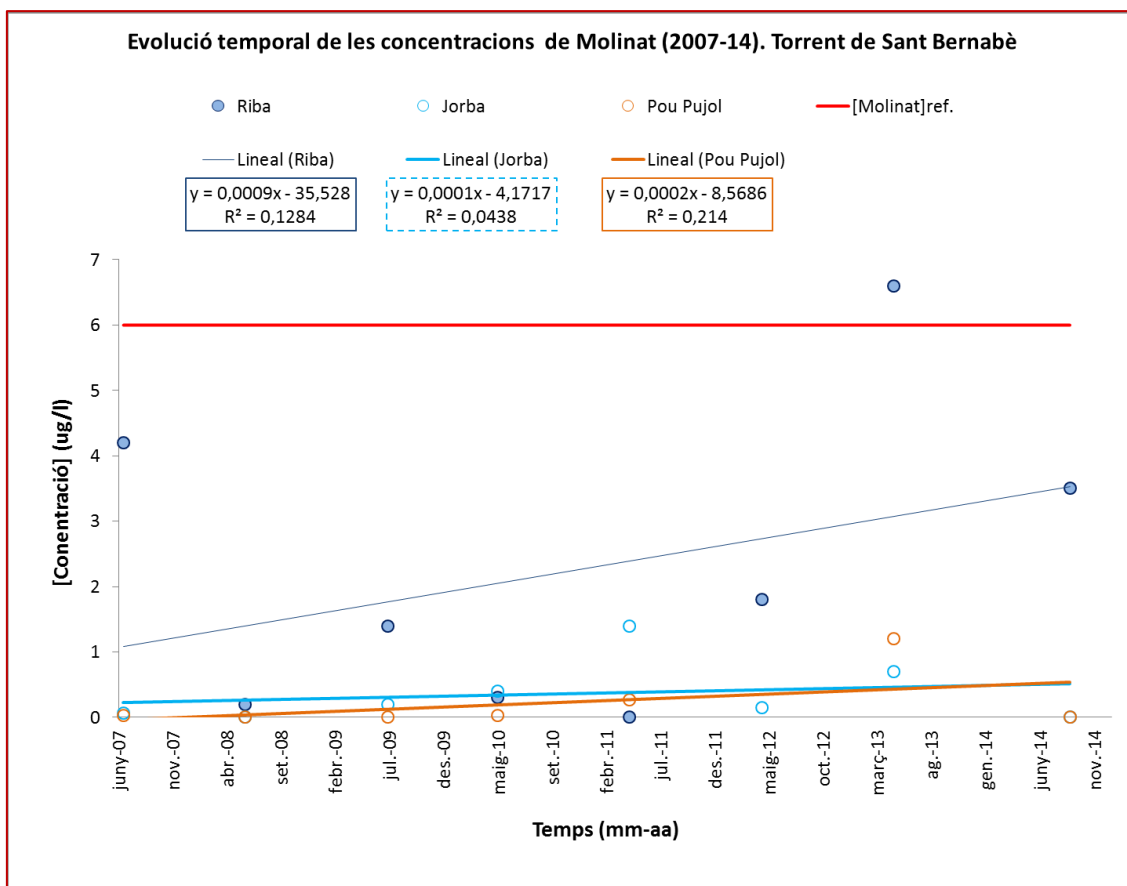
**Figura 15:** tendències de les concentracions d'Anisol durant el període de seguiment (2007-2014). Les unitats de seguiment són las rasa de l'antic abocador (RI-A), la rasa de l'aparcament (RI-B) i el piezòmetre S-3 (S-3). L'eix d'ordenades (Y) correspon al logaritme en base 10 de les concentracions mesurades ( $\log_{10}$ [concentració, en mg/l]). S'indiquen les equacions i el coeficient de determinació ( $R^2$ ) així com el valor de referència considerat en aigües subterrànies ("[" ref. (mg/l)", línia de punts vermella). Font: elaboració pròpia a partir d'ARC (com.pers.).

## Molinat

L'evolució espacio-temporal de les concentracions de Molinat a les aigües subterrànies és, en general, creixent (**Figura 16, Figura 17 i Taula 1 de l'ANNEX AA**). Només al focus del plomall A-A' (S-1) semblaria que les concentracions decreixen amb el temps (**Figura 16, Taula 1 de l'ANNEX AA**). Als pous d'explotació del torrent, les concentracions de Molinat també augmenten en el temps (**Figura 17**). Les concentracions de Molinat excedeixen els nivells de referència als focus (S-1, S-3 i S-8) i, puntualment, també al pou Riba. Cap de les tendències presenta un coeficient de determinació alt ( $R^2 < 0,21$ , **Taula 2 de l'ANNEX AA**).



**Figura 16:** tendències de les concentracions de Molinat durant el període de seguiment (2007-2014). Les unitats de seguiment corresponen als focus de contaminació, els piezòmetres S-1, S-3 i S-8. L'eix d'ordenades (Y) correspon al logaritme en base 10 de les concentracions mesurades ( $\log_{10}$ [concentració, en mg/l]). S'indiquen les equacions i el coeficient de determinació ( $R^2$ ) així com el valor de referència considerat en aigües subterrànies ('[] ref. (mg/l)', línia de punts vermella). Font: elaboració pròpia a partir d'ARC (com.pers.).



**Figura 17:** tendències de les concentracions de Molinat durant el període de seguiment (2007-2014). Les unitats de seguiment corresponen als pous d'explotació presents al llarg de l'eix del torrent de Sant Bernabè, on es localitzen els fronts d'afecció de les aigües subterrànies. L'eix d'ordenades (Y) correspon a les concentracions de Molinat mesurades (en µg/l). S'indiquen les equacions i el coeficient de determinació ( $R^2$ ) així com el valor de referència considerat en aigües subterrànies ('[ ] ref. (µg/l)', línia de punts vermella). Font: elaboració pròpia a partir d'ARC (com.pers.).

## Discussió

### CAHs

Les concentracions de TCC, PCE i TCE ( $1E+00$ ;  $5,4E-01$  i  $1,6E+00$  mg/l, respectivament) emprades per a l'avaluació de risc del 2007 s'associaren a risc inacceptable per exposició des de les aigües (ARC, 2007). Encara el 2013-14, a gran part de les UD s'assoleixen aquestes concentracions, en concret als focus, a Riba i a S-9. Per tant, considerant que les condicions marc són les mateixes, es podria continuar assumir l'existència de risc inacceptable per a la salut humana per exposició a través de les aigües subterrànies.

L'ordre de magnitud del  $F_E$ , en general, és molt elevat. El  $F_E$  pretenia ser un paràmetre comparatiu entre compostos, punts i plomalls de contaminació de fàcil visualització. Així, els compostos més preocupants (amb concentracions més superiors respecte el seu valor de

referència) serien, en la majoria de casos, el TCE i el PCE. Al plomall A-A', caldria considerar també les concentracions de TCC que arriben a Riba i, a B-B', les de cDCE.

El factor d'excés ha permès delimitar els punts calents, punts amb major càrrega de contaminació. Aquest coincideixen amb els nuclis d'afecció determinats el 2005 per TPA (ARC, 2007). En casos de contaminació per DNAPLs d'aqüífers poc permeables sobre llit rocós i fracturats, es poden originar reservoris de contaminació a la matriu de manera que es produeix un retard en la migració dels contaminants (de diversos ordres de magnitud respecte a la velocitat de flux de l'aqüífer) i llargs períodes de temps amb focus actius difusos. Això es donaria més per fenòmens de difusió cap a la matriu que no pas per fenòmens d'adsorció, ja que el coeficient de partició sòl-aigua és baix i la interacció amb les superfícies seria més aviat dèbil (McKay *et al.*, 1993; Pankow *et al.*, 1996; Widemeier *et al.*, 1999).

La distribució de la càrrega de contaminació al llarg dels plomalls, estimada a partir de l' $F_E$  és diferent entre els transsectes. Per una banda, la càrrega de contaminació als transsectes B-B' i C-C' és major als focus i es redueix al llarg de tot el plomall. Per contra, al transsecte A-A', l' $F_E$  total per UD és major aigües avall (S-4 i pou Riba) que al focus i semblaria que el pou Riba actua com a punt d'acumulació de la contaminació (segons les tendències). El transport ràpid a través de fractures podria justificar l'acumulació aparent de contaminació al pou Riba en comparació a la resta d'UDs del plomall A-A' i a la dinàmica de la contaminació a B-B' i C-C'. L'ARC (2007) indicà la presència d'una gran fractura connectiva i amb indicis de circulació de fase lliure vora els sondejos de l'antiga zona d'abocament (S-1).

A més, s'han observat tendències creixents a RI-B (de TCE) i S-8 (de tots dels CAHs). Aquestes tendències podrien associar-se a noves entrades de contaminació. Follia i Jordan (2011) ja suggerí aquesta possibilitat recolzant-se en estudis isotòpics (almenys per a justificar l'increment de TCE a RI-B). Les noves entrades de contaminació podrien produir-se per difusió des de la fase sòlida de la matriu geològica o, fins i tot, per dissolució des de condicions de fase lliure. L'existència de fase lliure de DNAPLs al subsòl és més probable al tractar-se d'un medi fracturat (VanderKwaak i Sudicky, 1995).

La zona de l'aparcament és la zona més afectada per CAHs i l'existència actual de noves entrades de contaminació sembla plausible. Durant el període d'activitat industrial, els vessaments d'aigua residual es feien a través de sistemes rudimentaris de drenatge (ARC, 2007). L'eliminació d'aquestes conduccions (rases), la localització de les rases d'intercepció respecte a aquestes, la inclinació natural del pendent i els canvis en la direcció de flux de l'aqüífer serien factors claus. Així, RI-B podria seguir rebent aigua contaminada des de punts de

la ZNS associats als antics sistemes de recollida d'aigües residuals mentre que, RI-A pot haver-se desvinculat parcialment de les zones més afectades.

Tot i que la conductivitat hídrica vora l'antiga zona d'abocament sigui baixa, la presència de fractures connectives al llit rocós de certes dimensions podria haver causat l'arribada de grans quantitats de contaminació residual aigües avall abans de ser retengudes per estrats impermeables. Aquesta contaminació seguiria nodrint lentament l'aqüífer i es visualitzaria com a 'acumulació' aigües avall del plomall (Riba). Això explicaria perquè els pendents de les tendències a Riba són molt majors que els de disminució aigües amunt del plomall.

L'evolució espacio-temporal de la contaminació a les aigües no és homogènia. Globalment, semblaria que s'han reduït considerablement els nivells de contaminació amb el temps, sobretot als focus d' A-A' i B-B'. Les concentracions actuals però segueixen excedint els valors de referència i hi hauria punts on els nivells de contaminació es mantenen (S-9 i pou Jorba) o, fins i tot, creixen (pou Riba, RI-B i S-8). Molts dels punts amb tendències creixents es localitzen aigües avall dels focus, podent-se interpretar que s'estaria produint un desplaçament de la càrrega de contaminació aigües avall. Això podria implicar la migració de la contaminació (i el risc d'exposició) aigües avall del torrent.

Les tendències amb pendents més negatius es localitzen als focus (S-3, S-1), probablement per l'existència de condicions anaeròbiques i reductores que afavoreixen l'existència de fenòmens de biodegradació via deshalogenació reductiva (Palau, 2008; Marchesi, 2010.) Al plomall B-B', la biodegradació del TCE es quantifica en més d'un 40 % (Palau, 2008). En aquests punts (S-3 i S-1) és on les tendències de cDCE presenten pendents més positius, fet que corroboraria l'existència de fenòmens de biodegradació, almenys del TCE.

Marchesi (2007) apuntà que la degradació del TCE semblaria deguda a processos de cometabolisme al llarg del plomall que engloba els piezòmetres S3-S6-S10 i també, però en menor mesura, al llarg del plomall S1-S4-S5. Això es confirma a partir d'estudis moleculars mitjançant l'anàlisi per PCR (*Polymerase Chain Reaction*) per determinar els microorganismes que estan duent a terme aquesta biodegradació. GIROcat (2010) atorgaria els fenòmens de biodegradació a la ZS de l'emplaçament a arquees metilotròfiques estrictes i arquees amoni oxidants, amb una concentració menor d'eubacteris i predominantment del gener *Porphyromonadaceae*. En qualsevol dels casos, les anàlisis semblen senyalar que els processos de biodegradació tenen molt a veure amb els sulfurs, les cobalamines i els corrinoids (GIROcat, 2010). En condicions anaeròbiques, no es produiria la biodegradació completa dels etens



clorats i el cDCE s'aniria acumulant, ja sigui per l'absència com per la inactivitat de *Dehalococcoides* sp. (Torrentó *et al.*, 2012).

Els CAHs de major pes molecular (PCE, TCC) són biodegradables únicament sota condicions reductores (Parsons Corporation, 2004) i el CF sembla ser un compost molt problemàtic i persistent a les aigües (Lee *et al.*, 2012). Només el TCE i els seus derivats per deshalogenació (cDCE, Clorur de Vinil) serien susceptibles a ser biodegradats aeròbicament (Lee *et al.*, 1998). Aquesta biodegradació aeròbica tot i que pot estar succeïnt, probablement sigui limitada ja que la quantitat d'oxigen dissolt sol ser un factor limitant en aigües subterrànies (Lee *et al.*, 1998).

L'increment de les concentracions a S-8 no semblarien reproduir-se aigües avall del transsecte (S-9 i pou Jorba), tot i que els estudis isotòpics de Palau (2008) semblarien apuntar a l'existència d'aquest tercer plomall de contaminació. Això podria ser degut a l'heterogeneïtat del medi (fluxos de migració preferents per fracturació, conductivitats hídriques diferencials, etc.). A més, tal com ja suggerí Palau (2008), cal considerar la possibilitat de que la disposició dels piezòmetres no sigui l'adient per a interceptar la trajectòria de flux real d'aquests hipotètic tercer plomall.

Amb les tendències del TCE al llarg de l'eix del torrent (Riba, S-10 i Jorba) sembla que els nivells de contaminació presenten comportaments diferencials. Tot i haver observat unes tendències d'acumulació generalitzades a Riba, no semblaria que aigües avall es doni la mateixa situació. Potser els nivells de contaminació no es transmeten bé al llarg de l'eix del torrent per algun tipus de discontinuïtat espacial o temporal del flux en l'aquífer. En l'estudi hidrològic fet per Pijuán i Pintó (2014), ja es detectà que durant el bombeig del pou Jorba (28/11/13) el nivell piezomètric a S-10 també va veure's minvat però no es va fer un seguiment dels nivells a Riba. Aquest plantejament s'analitza amb detall a l'apartat *Continuïtat de flux al torrent*.

Les tendències poc concloents (amb un  $R^2$  baix), podrien ser degudes, en part, a la pròpia dinàmica de la contaminació a l'emplaçament. Serien factors claus: l'existència de noves entrades de contaminació des de focus encara actius, en principi, associades a esdeveniments de precipitació; en relació amb l'anterior, el règim pluviomètric irregular típic de zones amb clima mediterrani; els canvis de direcció de flux estacionals de l'aquífer i l'heterogeneïtat per fracturació del llit rocós. A més, les limitacions en el disseny i l'execució del mostreig (veure l'apartat *Consideracions*) probablement hagin incrementat la variabilitat de les dades i l'error associada a aquestes.

## Pesticides

El Molinat i l'Anisol presentarien concentracions preocupants aigües amunt dels transsectes d'estudi, a les zones més pròximes als focus.

Es tracta de compostos hidròfils ( $K_{ow} < 4$ ), amb densitats relatives molt similars a la de l'aigua i molt solubles (925 i 1500 mg/l a 25°C, respectivament) **(ANNEXES R i S)**. La seva tendència a adsorbir-se és baixa ( $1,5 < \log K_{oc} < 2,5$ ; **(ANNEXES R i S)**) pel que es tractaria de compostos mòbils al sòl. A diferència del Molinat però, l'Anisol té una elevada constant de Henry ( $4,35E-3$  respecte  $4,1E-6 \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  a 20 °C) pel que, mentre que el Molinat tendirà a romandre en medi aquós, l'Anisol tindrà tendència a volatilitzar-se **(ANNEXES R i S)**.

Les diferències en les seves dinàmiques i l'ús d'aquests productes **(ANNEXES R i S)** podrien explicar el grau d'afecció de l'aqüífer. El Molinat, compost actiu emprat com a pesticida, es detecta arreu i sembla que es poden donar augments de la concentració en el temps. En el cas de l'Anisol, solvent i intermediari emprat en activitats industrials, les concentracions estan disminuint a les rases i no sembla que aquestes puguin augmentar aigües avall dels transsectes.

Podrien existir focus de contaminació de Molinat actius a la ZNS de Hightex. La correlació directament proporcional entre les concentracions de Molinat mesurades i el nivell piezomètric d'S-3 **(Figura 1 de l'ANNEX AB)**, podrien recolzar la idea d'arribada de nova contaminació des de la ZNS en els moments de recàrrega de l'aqüífer.

Contràriament, a l'eix del torrent, els fenòmens de recàrrega de l'aqüífer suposarien la dilució de les concentracions de Molinat **(Figura 2 de l'ANNEX AB)**, ja que l'aigua de pluja infiltraria per sòls no afectats per l'activitat de Hightex i l'aigua de l'aqüífer procedent d'aigües amunt del torrent, en principi, s'esperaria que presentessin Molinat en concentracions força més baixes o nul·les i, en definitiva, poc significatives.

Com ja s'ha esmentat, les concentracions d'Anisol, per contra, semblen anar disminuint i la seva detecció queda limitada als focus de contaminació (rases i S-3). L'Anisol és un compost líquid molt volàtil, d'adsorció baixa i dissolució moderada/alta **(ANNEX R)**. En base a les tendències observades, es podria assumir que les noves entrades d'Anisol són negligibles o poc importants i estarien associades a fenòmens de recàrrega de l'aqüífer, ja que existeix una bona correlació entre les fluctuacions piezomètriques d'S-3 i les mesures d'Anisol **(Figura 3 de l'ANNEX AB)**.

Es desconeix si l'Anisol podria estar patint processos de degradació a les rases. El grup metoxi n'incrementa la taxa de substitució electrofílica i les baixes temperatures semblarien afavorir-ne la reactivitat. Sembla que l'Anisol es considera un substrat derivat de benzè molt reactiu, pel que èsters o àcids carboxílics poden ser la font de l'electròfil d'acilació (reaccions *Friedel-Crafts acylation*) (Reusch, 2013).

També és possible que, fora de la zona d'influència de les rases, on el pH no limita el desenvolupament biològic, l'Anisol s'estigui transformant en productes hidroxilats. L'Anisol és un compost d'origen natural i polímer constituent de la lignina, pel que existrien de forma natural microorganismes (tant aeròbics com anaeròbics) capaços d'emprar-lo com a substrat (Resnick i Gibson, 1993).

Tot i presentar-se en concentracions preocupants als focus d'afecció, podria considerar-se que el risc associat a la presència d'Anisol a les aigües subterrànies és acceptable, ja que l'exposició a aquest compost a través de les mateixes és poc probable. Les UD's afectades no es troben a l'eix del torrent, on es localitzen els antics pous d'explotació, ni sembla que existeixi migració aigües avall. En canvi, el Molinat sí suposaria un risc real als pous d'explotació i potencial aigües avall degut a la seva elevada dispersió i les tendències creixents de les concentracions al llarg de l'eix del torrent.

### Consideracions

Cal tenir present en tot moment que els resultats exposats estan limitats pel disseny de mostreig i que és possible que els nivells de contaminació siguin majors. Alguns factors a considerar són:

- La pròpia localització dels punts de mostreig, que podrien no interceptar correctament els plomalls. Podria ser el cas del transsecte C-C', com suggerí Palau *et al.* (2009).
- La no determinació d'un moment de mostreig anual constant al llarg de la fase de seguiment que consideri l'estacionalitat climàtica i les condicions meteorològiques immediatament anteriors a la data de mostreig. Això permetria evitar variacions estacionals de les concentracions i possibles fenòmens de dilució per fluctuacions diferencials del freàtic, associats als esdeveniments de precipitació (Palau, 2008).
- El mostreig s'ha fet a l'alçada del nivell piezomètric. Els CAHs són compostos més densos que l'aigua i sembla que poden estar-se acumulant a certa profunditat (Palau *et al.*, 2009). Aquesta 'estratificació' pot estar reflectint profunditats amb fluxos

preferencials degut a diferències de permeabilitat entre els estrats litològics (Rivett *et al.*, 2014).

- El mostreig s'ha fet sense cap procés d'homogeneïtzació ni/o purga previ. L'aigua emmagatzemada als sondejos és aigua estanca i es sol considerar poc representativa de l'aquífer per diversos motius. És habitual i recomanable realitzar una purga prèvia (Puls i Barcelona, 1996).

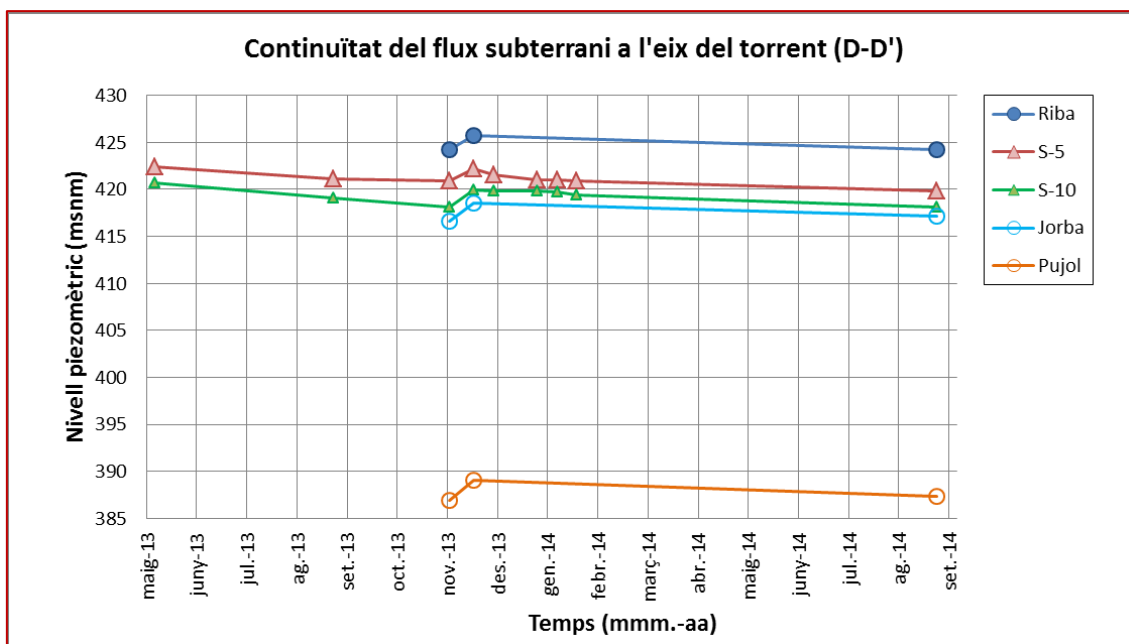
Per últim, les característiques constructives (materials, longitud del sondeig, diàmetres) de les unitats de seguiment podrien influenciar en les mesures, la interpretació d'aquestes (Fernández-García *et al.*, 2014) i en l'anàlisi comparatiu entre UD's. S'estan comparant unitats de seguiment amb dimensionaments, materials de construcció i dinàmiques diferents (rases, sondejos i pous). Fins i tot les característiques constructives dels sondejos presenten diferències pel que fa a longitud, diàmetre i tram permeable.

Per exemple, la profunditat del sondeig pot condicionar el rang de condicions redox presents, així com els materials geològics que entrarien en contacte amb l'aigua del piezòmetre i el gruix d'aquífer implicat; factors que condicionarien la dinàmica dels contaminants.

Existeixen nombrosos manuals, per exemple Karklins (1996), on tant el dimensionament i els materials constructius com els procediments d'instal·lació i de seguiment són claus per a garantir un mostreig representatiu de les aigües subterrànies.

### Continuïtat de Flux Al Torrent

Amb l'evolució de les lectures piezomètriques des del maig del 2013 fins al setembre del 2014 (**Figura 18**), s'observa que les fluctuacions dels nivells piezomètrics al llarg de l'eix del torrent són molt similars.



**Figura 18:** evolució dels nivells piezomètrics (en msnm) a partir de mesures temporals discretes per al període comprès entre maig del 2013 i setembre del 2014. Les unitats de seguiment (pou Riba, piezòmetres S-5 i S-10 i pous Jorba i Pujol) es localitzen al llarg de l'eix del torrent. Font: elaboració pròpia a partir de les dades d'ARC (com. pers.) i, Pijuán i Pintó (2014).

## Discussió

Amb això es podria assumir que el flux de les aigües subterrànies al llarg del transsecte D-D' és continu. La diferència en les tendències de les concentracions dels contaminants al llarg de l'eix, moltes de les quals presenten un  $R^2$  baix, podria ser deguda a diversos factors:

1. La pròpia dinàmica dels contaminants. Per exemple, en el cas del Molinat, compost molt soluble i no volàtil, les tendències sí són creixents als llarg de tot l'eix del torrent.
2. Les condicions entorn particulars a cada tram o UD. Palau *et al.* (2014) determinaren que a S-10 podrien estar-se donant fenòmens de degradació abiòtica significatius (a més de la biodegradació aeròbica existent al llarg del plomall). Això podria suposar la disminució de la descàrrega de contaminació aigües avall del torrent. A més, com s'ha observat amb les tendències i els  $Fe$ , la quantitat de contaminació que reben les UD de l'eix del torrent des dels plomalls de contaminació perpendiculars a aquest seria diferencial. La conductivitat hídrica mesurada als piezòmetres (ARC, 2007; Palau, 2008; Marchesi, 2010; Pijuán i Pintó, 2014) presenta diferències en diversos ordres de magnitud en funció del tram, sobretot a S-9 (prop de Jorba) on les conductivitats mesurades són molt superiors a la resta.
3. I, per últim i més important, les actuacions locals que s'han realitzat. El darrer estudi realitzat a l'emplaçament (Pijuán i Pintó, 2014) implicà el bombeig de Jorba i S-10 al novembre

i desembre del 2013, respectivament, però no es bombà Riba. Aquests bombejos poden haver reduït la càrrega de contaminació, afectant el darrer i últim mostreig realitzat (setembre del 2014). Les tendències podrien haver quedat distorsionades. Al finalitzar una actuació de bombeig, part de l'aigua de recuperació del nivell piezomètric pot provenir de zones no afectades per la contaminació (més encara si aquestes UD's es troben a l'eix del torrent), resultant en una dilució temporal dels nivells de contaminació. Degut a que en medis poc permeables la dispersió de la contaminació es deu bàsicament a fenòmens de difusió, aquesta pot trigar a equilibrar-se amb les condicions reals a l'aquífer fins força després de la recuperació del nivell piezomètric.

## FOCUS POTENCIALS

En principi, en part de l'aquífer s'estarien produint fenòmens d'atenuació natural però, com s'ha esmentat anteriorment, encara s'excedirien les concentracions de referència en molts casos i és probable que encara existeixin entrades de nou contaminant a les aigües subterrànies.

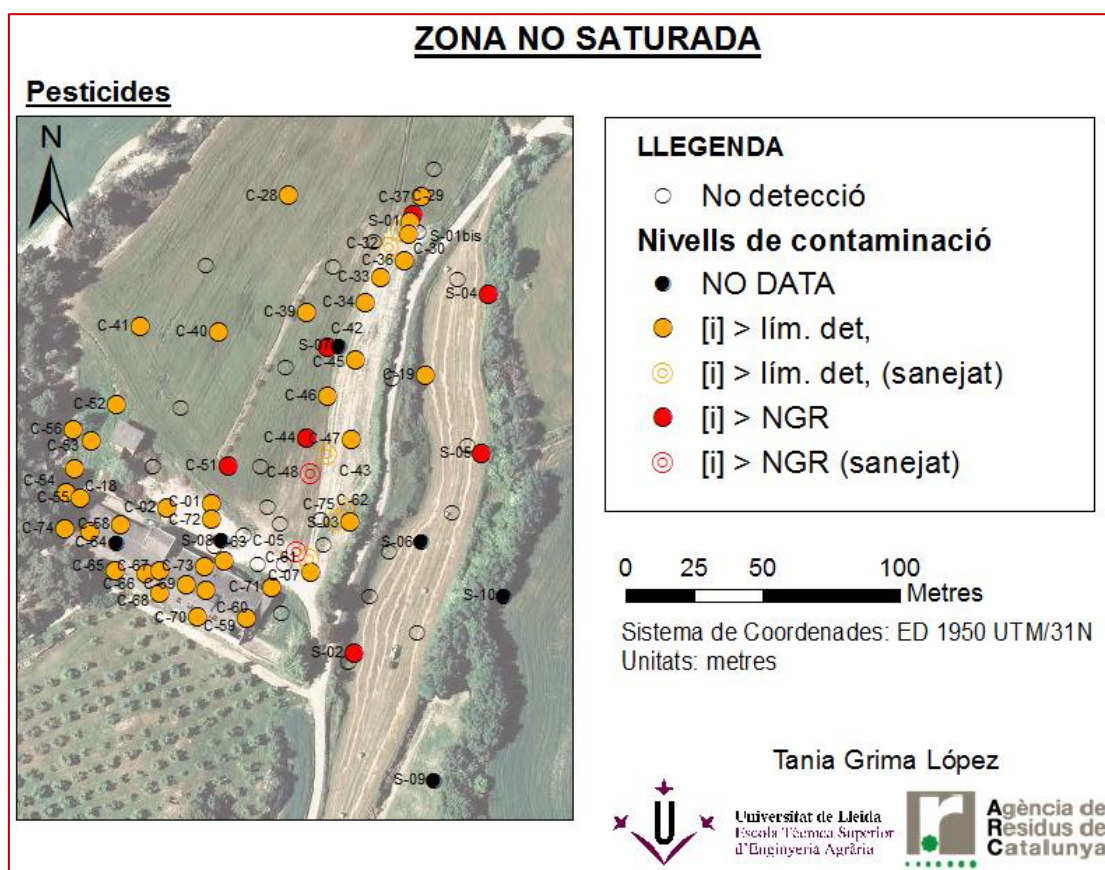
Per a determinar les necessitats de sanejament a l'emplaçament, es creu oportú identificar les possibles fonts d'origen de les concentracions presents en l'aigua. Per aquest motiu, es consideren objecte d'anàlisi la situació de la contaminació a la ZNS i la possible presència de fase lliure a les aigües.

### ZNS

Com han esmentat altres autors (Palau, 2008; Marchesi, 2010), aquests contaminants poden adsorbir-se a la fase sòlida de la matriu i anar difonent cap a les aigües. Així, la ZNS pot esdevenir focus secundari de contaminació.

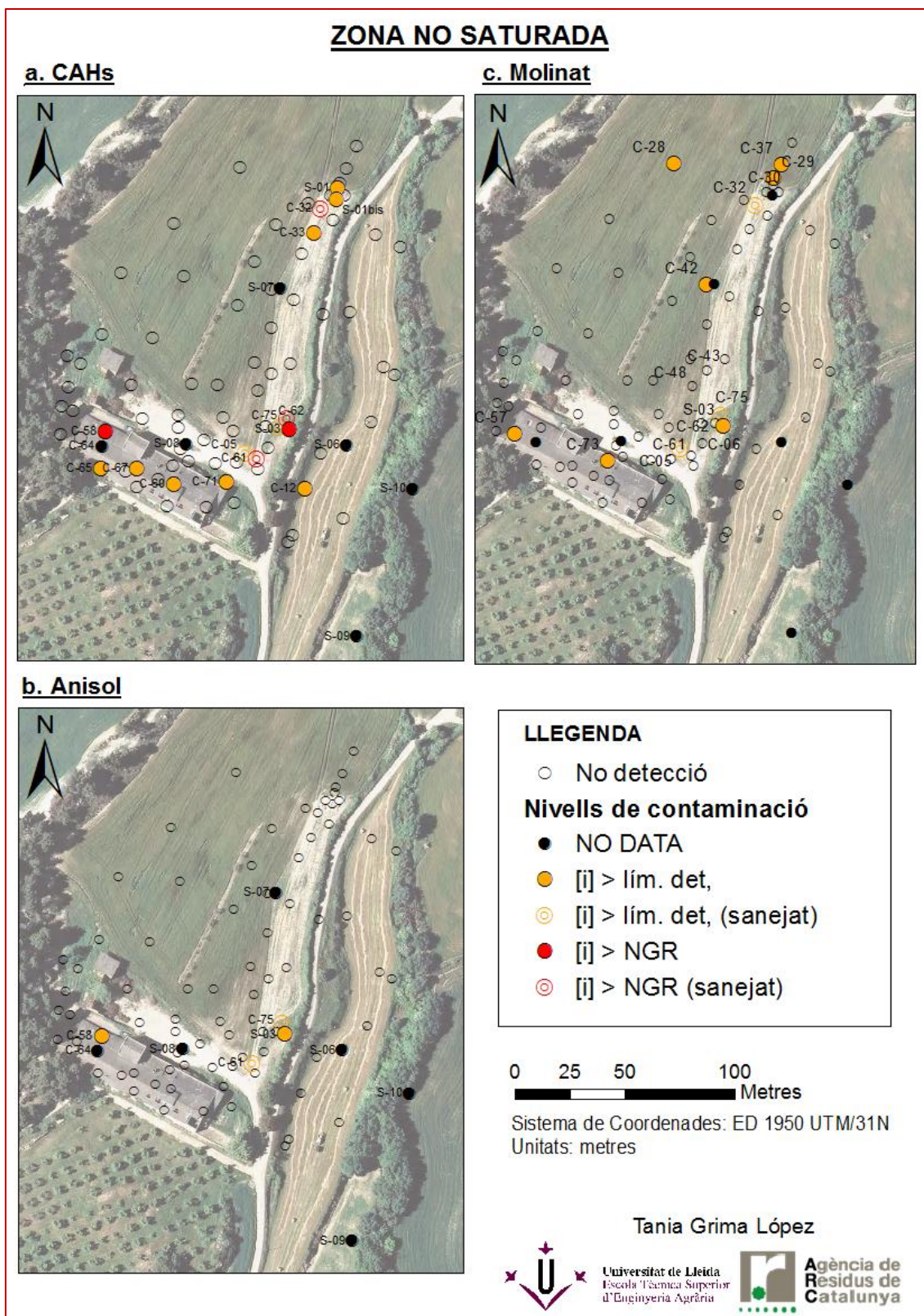
Segons les anàlisis per CG-EM del 2005, els compostos més àmpliament estesos pertanyen al grup dels pesticides organoclorats i organofosforats. Aquests tindrien una presència generalitzada a l'emplaçament (**Mapa 6**). D'altra banda, els CAHs, l'Anisol i el Molinat, tindrien una presència més localitzada (**Mapa 7a i Mapa 7b**); en concret, sota el sòl pavimentat de les naus i els trams del terreny associats a les antigues trajectòries dels sistemes de drenatge (part del davant del pati i terrenys per sota de la línia d'oliveres). El Molinat també es detectà d'una forma més o menys localitzada a Hightex però en cap cas per sobre del valor de referència (**Mapa 7c**).

En general, els punts on s'excedeix l'NGR per algun compost es localitzarien a la parcel·la de Hightex, per sota la línia d'oliveres. La seva ubicació correspon als focus de contaminació determinats per TPA (ARC, 2007); és a dir, a la nau 3A i les antigues ubicacions de la cisterna de l'aparcament i de l'abocador. En el cas dels pesticides, a més, es detectaren concentracions preocupants al camp del Sr. Jorba, parcel·la on no s'hi va fer cap actuació de sanejament (ARC, *com. pers.*).



**Mapa 6:** nivells de contaminació per pesticides per unitat de mostreig i tipus de contaminant. Els nivells de contaminació inclouen l'absència de dades (*NO DATA*, cercles en negre), la *no detecció* (cercles buits), els punts on s'ha assolit el límit de detecció ( $[i] > \text{lím.}$ , cercles en taronja) i els punts on s'han superat els NGRs ( $[i] > \text{NGRs}$ , cercles en vermell) per algun dels compostos del grup. En les darreres condicions ( $[i] > \text{lím. det}$  i  $[i] > \text{NGRs}$ ), s'indiquen quins punts varen estar sanejats (cercle concèntric de colors). Font: elaboració pròpia a partir d'ARC (2007) i d'ICGC (2014)<sup>[1]</sup>.



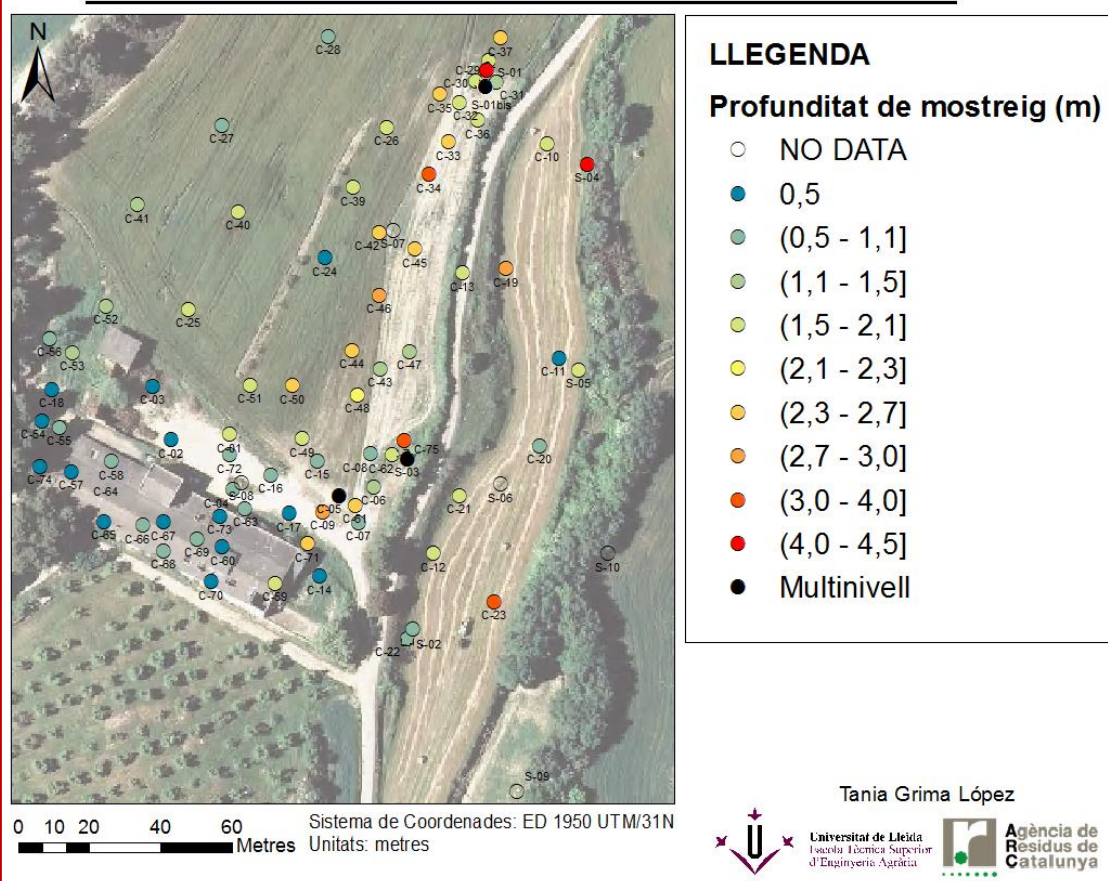


**Mapa 7:** nivells de contaminació per unitat de mostreig i tipus de contaminant (CAHs, Anisol o Molinat). Els nivells de contaminació inclouen l'absència de dades (*NO DATA*, cercles en negre), la *no detecció* (cercles buits), els punts on s'ha assolit el límit de detecció ( $[i] > \text{lím. det.}$ , cercles en taronja) i els punts on s'han superat els NGRs ( $[i] > \text{NGRs}$ , cercles en vermell) per algun dels compostos del grup. En les darreres condicions ( $[i] > \text{lím. det.}$  i  $[i] > \text{NGRs}$ ), s'indiquen quins punts varen estar sanejats (cercle concèntrics de colors). Font: elaboració pròpia a partir d'ARC (2007) i d'ICGC (2014)<sup>[1]</sup>.

Els CAHs que excedeixen els valors de referència són el PCE, TCC, CF, 124TCB i 14DCB, tot i que també es detecten el TCE i el DCM (**Figura 1 de l'ANNEX AC**). El Lindà seria el compost amb major nombre d'anàlisis amb concentracions per sobre dels valors de referència i un dels més detectats (junt amb el Metoxiclor i el Tetradifó). Altres pesticides detectats per sobre dels NGRs serien el Dieldrin, el Metoxiclor, l'Endosulfan- $\beta$  i el  $\beta$ -HCH. El Molinat, l' $\alpha$ -HCH i l'Anisol no excedirien els NGRs a cap de les anàlisis.

Les profunditats dels mostrejos positius no són iguals arreu (**Mapa 8**). Els mostrejos a poca profunditat (0,5 m) quedarien concentrats a l'interior de les naus (sòl pavimentat) i terres adjacents, zones de no ús agrícola (pati). A la part del camp de cultiu de Hightex que resta per sota de la línia d'oliveres, els mostrejos es troben, majoritàriament, entre 1 i 3 metres de profunditat. Els mostrejos positius de major profunditat (> 3 m), es localitzaren principalment a la cisterna de l'aparcament i a la bassa d'abocament. Per sobre de la línia d'oliveres, en canvi, la profunditat de mostreig no supera els 2,1 m. Al camp del Sr. Jorba els mostrejos presenten unes profunditats de mostreig poc similars (**Mapa 8**).

## ESTUDI PRELIMINAR DE LA ZNS. CAMPANYA DE MOSTREIG DE 2005



**Mapa 8:** profunditat de mostreig (en metres) de la ZNS per unitat de mostreig ('C-núm.' = calicata; 'S-núm.' = piezòmetre). Hi ha unitats per a les que no es realitzà mostreig (*NO DATA*) i en les que es disposa de mostres analitzades per CG-EM a més d'una profunditat (*multinivell*). Font: elaboració pròpia a partir d'ARC (2007) i d'ICGC (2014) <sup>[1]</sup>

La contaminació present al camp del Sr. Jorba es deu majoritàriament a la presència de Lindà (**Taula 2 de l'ANNEX AD**). En menor mesura també es detecten els pesticides Tetradifó i  $\beta$ -HCH i el CAH 124TCB. Part d'aquesta contaminació s'ha detectat per sobre dels 2 metres de profunditat (C-12 i S-5), a un metre de profunditat a S-2. A C-19 i S-4, els pesticides es detecten als 3 i 4,5 metres de profunditat, respectivament (**Taula 2 es de l'ANNEX AD**).

A nivell de grups, semblaria que existeix una distribució diferencial en profunditat (**Taules 1-5 de l'ANNEX AD**). L'Anisol i els CAHs es detecten a les mostres recollides a partir dels 2 m de profunditat (amb excepció de les zones pavimentades, **Taules 1-5 de l'ANNEX AD**), mentre que la presència dels pesticides és més generalitzada.

### Discussió

L'avaluació del risc residual fet per TPA conclogué que el risc per exposició a través del sòl és acceptable (ARC, 2007) pel que, en principi, no caldria plantejar actuacions de sanejament



específiques per a la ZNS i només seria necessari tornar a realitzar una avaluació del risc en cas de canvi d'ús.

Malgrat això, es considera que la contaminació residual està actuant com a focus de contaminació de les aigües, motiu suficient per analitzar la distribució de les diferents tipologies de contaminants objecte a la ZNS.

La distribució dels CAHs, l'Anisol i el Molinat a la zona d'estudi, a diferència dels pesticides, sembla ser de caràcter local i en profunditat, detectant-se als trams de sòl associats a l'activitat industrial (naus) i als sistemes de recollida i d'acumulació de les aigües residuals. La presència de pesticides és més generalitzada.

Les profunditats dels mostrejos positius semblen més o menys coherents amb el sistema de vessament al medi del vector contaminant i la dinàmica dels COVs al sòl. Els COVs són compostos força mòbils al sòl, amb elevada solubilitat i tendència a volatilitzar-se (**Figures 1 i 2 de l'ANNEX S**). Les textures argiloses observades per TPA (ARC, 2007) de la matriu edàfica i geològica, tot i poder ser superfícies adsorbents, no impedirien la migració vertical de l'aigua contaminada ja que el baix coeficient de partició sòl-aigua dels CAHs és baix (Pankow *et al.*, 1996). Aquesta podria ser l'explicació de que a nivell més superficial únicament es detectin pesticides i els CAHs apareguin a certa profunditat.

Com s'ha dit, el propi sistema de vessament al medi seria determinant en la dinàmica de contaminació posterior. Per una banda, el vessament per fuites des de contenidors d'emmagatzematge o infraestructures de recollida de les aigües residuals aèries o superficials (p.e., de PVC) serien de menor magnitud, infiltrant al sòl més superficialment i existint pèrdues (de COVs) per volatilització.

D'altra banda, les canalitzacions de majors dimensions (p.e. rases) i els punts d'acumulació de les aigües (cisterna d'infiltració i antiga bassa d'abocament) podrien afavorir una infiltració de major magnitud i més profunda. Es tracta d'infraestructures excavades al terreny, permeables tan pels laterals com per la base, que rebrien importants quantitats d'aigua residual. Aquesta aigua residual aniria infiltrant lentament. A més, la presència de fractures conductives a la zona de l'abocador i les inclemències climàtiques (precipitacions) podrien afavorir la migració vertical dels contaminants (sobretot dels COVs).

Altre factor a considerar seria l'espessor de materials alterats sobre la roca compacte, en principi més impermeable (tret de presentar fracturació) i que limitaria el flux vertical de la contaminació. El llit rocós capbussa cap al torrent, pel que l'espessor de material alterat seria

diferent al llarg de l'emplaçament, permetent una major migració vertical dels COVs a l'extrem est de la parcel·la.

L'origen de la contaminació al camp del Sr. Jorba podria ser més complexa. El Lindà, a diferència dels CAHs, és un compost poc soluble, força més dens que l'aigua i amb capacitat de ser adsorbit al sòl (**Figures 1 i 2 de l'ANNEX S**). Així, el Lindà difícilment podria haver arribat a 4,5 m de profunditat a S-4 per dissolució i infiltració però sí podria haver-hi arribat a través de zones de flux preferencial per fracturació. A la zona de l'abocador es detectà una gran fractura conductiva que podria mobilitzar ràpidament les entrades de contaminant en direcció al torrent.

D'altra banda, aquest origen seria més dubtós als piezòmetres S-2 i S-5, on els nivells detectats són molt superficials, si s'assumeix que la fracturació del llit rocós, en general, és poc important (ARC, 2007; Palau, 2008). El col·lapse de les infraestructures de recollida i de les rases va generar escorrenties eventuais i l'entollament parcial del camp de sota de l'emplaçament (Jorba, *com. pers.*). Per tant, la contaminació en aquests punts podria explicar-se bé amb els fenòmens d'escorrentia. Probablement, la presència d'un estrat argilós vora 1,5 m de profunditat (**Figura 1 de l'ANNEX AE**) haurien afavorit la seva retenció i acumulació en superfície.

Si fos així, les zones del camp del Sr. Jorba afectades per escorrentia superficial podrien haver actuat o estar actuant com a focus secundaris de contaminació de les aigües; tot i que, al mapa d'isoconcentracions de PCE en aigües de TPA (ARC, 2007), semblaria que no és el cas. Sí podrien romandre concentracions importants dels contaminants menys solubles i amb tendència a adsorbir-se (bàsicament, el Lindà i altres pesticides).

### Consideracions

Les profunditats dels mostrejos no són homogènies en l'espai. Durant l'estudi preliminar, es realitzaren lectures amb PID (*Photo-Ionisation Detector*) a cada 0,5 m de profunditat per unitat de mostreig. La profunditat per a la que s'obtenia una major PID (PID màxima) era escollida com a profunditat de mostreig.

El PID és un dispositiu portàtil detector de compostos volàtils, no específic i a temps real. Aquest empra el principi de fotoionització per a detectar un ampli ventall de compostos químics en fase gasosa. Un cop calibrat amb compostos específics (normalment, isobutilè), quantifica els 'vapors orgànics totals' en parts per milió (ppm) d'un equivalent de benzè. Les lectures amb PID es consideren una estimació qualitativa (de tipus 'Sí/No') o semi-qualitativa

(estimació en ordres de magnitud), adient en estudis preliminars de casos de contaminació per hidrocarburs, p.e. en benzineres (USEPA, 1997).

Les lectures amb PID però presenten algunes limitacions a considerar. En primer lloc, el PID respon a un estat d'equilibri entre la fase sòlida i la gasosa. Aquest equilibri (i la lectura) dependrà de diversos factors, sent el més important la tendència del compost objecte a volatilitzar-se. Per aquest motiu, no respondrà a la presència de compostos no volàtils com els pesticides. Es tracta de compostos poc mòbils al sòl i, sobretot, poc o gens volàtils en contraposició als COVs, tret, potser, de l'Anisol, pesticida força volàtil (**Figura 2 de l'ANNEX S**).

En segon lloc, el dispositiu no distingeix entre els compostos detectats en una mescla gasosa, indicant una única resposta per al conjunt de la mescla (USEPA, 1994). Per tant, no pot determinar quines substàncies contribueixen a la lectura i amb quina proporció ho fan.

A més, pel que fa a la detecció de COVs, el PID no és capaç de respondre a certs hidrocarburs de baix pes molecular, com el metà o l'età. Tampoc a certs vapors i gasos tòxics, com el TCC, per presentar potencials d'ionització elevats (USEPA, 1994), superiors als de detecció de la làmpada del PID. En aquest cas particular, la làmpada del PID permet detectar compostos amb potencials de ionització de fins als 10,6 eV (ARC, com. pers.). Per tant, no pot respondre a la presència de TCC (11,7 eV), CF (11,42 eV) o altres alcans clorats (USEPA, 1994; Rae System®, 1999; TSI, 2013), compostos objectes en el cas d'estudi.

I en darrer lloc, l'existència de factors externs que poden influenciar a la lectura amb PID. Aquests podrien ser deguts a les característiques de la matriu intrínseques (tipus de sòl, sobretot, el contingut d'argiles i de matèria orgànica), el moment de realitzar la lectura (p.e., el contingut d'humitat del sòl) o la metodologia de mostreig (el temps d'incubació, la relació entre el volum de l'atmosfera o *head space* i el volum de mostra, el grau de segregació de la mostra, la temperatura ambiental). Per exemple, es coneix que els sòls rics en argiles poden donar lloc a resultats poc robustos (USEPA, 1997).

No s'ha realitzat cap comparativa entre les mesures de PID i les concentracions dels contaminants detectats per a avaluar si el criteri de mostreig és més o menys representatiu per grups o compostos degut a que: 1) les limitacions intrínseques del PID, 2) el nombre d'anàlisis per unitat de mostreig (normalment un únic anàlisi); 3) el poc detall de descripció de la matriu on es realitzà la mesura, que impossibilitaria associar part de la variació a característiques concretes de la matriu; i, per últim, 3) l'afectació diferencial de les unitats de mostreig deguda a l'heterogeneïtat dels vessaments sobre el sòl.

Així doncs, es podria assumir que aquest criteri de mostreig podria ser més o menys representatiu de la distribució dels COVs però no dels pol·luents no volàtils. Els pesticides predominen a les anàlisis per CG-EM i la seva incidència a l'emplaçament sembla important.

Mentre que els COVs poden haver-se desplaçat del punt d'abocament (per lixiviació i/o difusió per migració a través de l'espai porós no saturat), els pesticides tindrien més tendència a quedar retinguts a la fase sòlida del sòl per fenòmens d'adsorció (**Figura 2 de l'ANNEX S**), en argiles i/o a la matèria orgànica. Això pot suposar que les anàlisis per CG-EM derivades de les lectures de PID no recullin la distribució real dels pesticides ni les concentracions màximes a l'emplaçament. L'avaluació del risc pot haver-se realitzat subestimant els nivells reals dels pesticides i, per tant, subestimant el risc per exposició associat.

## Fase Lliure

D'acord amb les propietats físiques i químiques dels DNAPLs, quan aquests són abocats en quantitats importants al medi tendeixen a infiltrar-se dins del subsòl, on finalment poden acumular-se sobre capes més impermeables (Fernández-García *et al.*, 2014) i constituir focus de contaminació secundaris de les aigües subterrànies durant llargs períodes de temps. A més, després de la finalització de tècniques de sanejament convencionals (com el '*pump and treat*') poden donar lloc a la reaparició de la contaminació per l'anomenat efecte rebot.

Per tant, de cara al disseny de les propostes de sanejament sembla interessant determinar l'existència potencial o no de fase lliure a les aigües subterrànies.

Per a tal finalitat, s'ha determinat quins compostos es presenten en concentracions superiors a l'1% la seva solubilitat efectiva ( $S_e$ ). Aquest és un criteri establert com a indicador de presència de fase lliure en aigua subterrània segons Fernández-García *et al.* (2014).

Aquesta estimació s'ha aplicat a les anàlisis cromatogràfiques dels anys 2007, 2011, 2013 i 2014 dels piezòmetres S-1, S-3, S-4, S-6, S-8 i S-9 i dels pous Riba i Jorba .

Els resultats mostren que les concentracions determinades per CG-EM superen l'1% de la  $S_e$  en molts dels casos testats (**Taula 1 de l'ANNEX AF**). Tret del CF, els 10 compostos organoclorats detectats a les aigües es presenten en concentracions superiors a l'1% de la  $S_e$  corresponent.

## Discussió

El mètode d'estimació per sí és limitant. Normalment, valors de concentracions per sobre d'un 1 % del valor d'  $S_e$  indiquen la presència de fase lliure a l'emplaçament però valors de



concentració inferiors a aquest no s'han d'entendre com la no presència de fase lliure (Fernández-García *et al.*, 2014).

Aquest mètode requereix conèixer la solubilitat i les concentracions de tots els compostos organoclorats presents a l'aigua. No es disposa de la determinació cromatogràfica completa de les aigües i, en alguns casos ni tan sols s'han determinat tots els contaminants analitzats a tots els moments de mostreig.

També el protocol de mostreig i recollida de les mostres a analitzar, com ja s'ha esmentat amb anterioritat, podria ser determinant. Les mostres s'agafaren a l'alçada del nivell piezomètric i sense purga prèvia de les UD, procediment que millora la representativitat de la UD respecte de la 'realitat' a l'aqüífer (Puls i Barcelona, 1996). Palau *et al.* (2009) observà l'estratificació i acumulació a certa profunditat d'alguns CAHs. Això podria ser degut la possible existència d'una profunditat amb flux preferent dels contaminants (on les concentracions podrien ser superiors que a la resta del sondeig) per fracturació o per correspondre's amb trams dels materials litològics més permeables que els immediatament per subjacents (Rivett *et al.*, 2014).

La localització, dimensionament i característiques dels piezòmetres també pot influir a les mesures i estimacions derivades (Fernández-García *et al.*, 2014). Al tractar-se de DNAPLs, i considerant els perfils dels CAHs en aigües subterrànies exposats per Palau *et al.* (2009), probablement les concentracions registrades no són les màximes existents i s'estaria subestimant la probabilitat de presència de fase lliure.

Normalment, la presència de DNAPLs en fase lliure provoca un comportament anòmal de les concentracions mesurades en les aigües subterrànies (Fernández-García *et al.*, 2014).

Per exemple, a les aigües subterrànies, es pot detectar un augment de les concentracions amb la profunditat o presentar una distribució erràtica (Fernández-García *et al.*, 2014). A les publicacions de Palau *et al.* (2009), les mesures dels CAHs en profunditat ja revelen una distribució no homogènia de la contaminació, existint pics de contaminació a certa profunditat de la ZS.

Altres fets que poden indicar la presència de DNAPLs són, per exemple, l'augment significatiu de les concentracions en el temps després de l'aturada de tècniques de bombeig (per dissolució continuada del DNAPL) o el fet que el centre de massa del plomall de concentracions es mantingui a prop del focus de contaminació (Fernández-García *et al.*, 2014).

L'augment de les concentracions s'ha observat després de la neteja de piezòmetres i el bombeig dels pous durant les actuacions subsidiàries del bienni 2005-2007 (ARC, 2007).

Pel que fa la localització dels centres de masses dels plomalls, aquests romanen als mateixos punts que es determinaren a l'estudi preliminar del 2005, sent les unitats de mostreig més afectades les que es localitzen als focus.

Per tant, no es pot descartar la presència de fase lliure a les aigües subterrànies i, segons els resultats de l'estimació de la possible presència de fase lliure proposada per Fernández-García *et al.* (2014), seria oportú considerar l'existència de fase lliure més o menys generalitzada al subsòl de Hightex i el camp del Sr. Jorba a les possibles propostes d'actuacions futures.

## ASPECTES A REMARCAR

Segons els resultats obtinguts amb les dades de seguiment i els estudis anteriors, es podria considerar que la degradació (principalment, de TCE) per atenuació natural no ha suposat la reducció del risc, ni als focus ni aigües avall.

El plomall de la cisterna presenta uns processos de biodegradació de TCE notoris però aquesta biodegradació és incompleta i insuficient, ja que els nivells de contaminació segueixen trobant-se molt per sobre dels límits admissibles en aigua de consum aigües avall de l'emplaçament.

Possiblement es degui a que encara hi ha focus actius a la ZNS i la presència potencial de fase lliure al subsòl que impliquen noves entrades de contaminació i nivells sostinguts en el temps. També és molt probable que la biodegradació estigui afectada per fenòmens d'inhibició diversos: manca de donadors d'electrons, fenòmens de toxicitat dels propis compostos objectes o de productes derivats de la seva biodegradació, baix nombre de microorganismes amb capacitat de biodegradació. També fenòmens de competència pel substrat entre microorganismes biodegradadors i no biodegradadors. A més, hi ha compostos (PCE, TCC) que en principi només serien susceptibles a fenòmens de biodegradació anaeròbica sota condicions molt reductores, no assolides als punts biològicament més actius (Palau, 2008).

Així, els nivells de contaminació estarien migrant aigües avall, podent donar lloc a l'increment de l'àrea afectada i en potencials exposicions associades a risc inacceptable aigües avall.

## SOBRE LES DADES DE PARTIDA

### Vigilància Ambiental

Es considera oportú proposar algunes recomanacions sobre la metodologia de seguiment de contaminació dissolta a l'aquífer. Sobretot, si es vol reutilitzar les dades generades durant l'etapa de seguiment per a realitzar un model conceptual i el posterior disseny d'actuacions.

El disseny i la metodologia de mostreig és un factor clau pel que fa a la qualitat i interpretació de les dades que d'ella s'obtenen.

En primer lloc, i en base a les fluctuacions en els nivells de contaminació associades a variacions estacionals (Palau 2008), seria important que els mostrejos es realitzessin sempre dins d'un mateix període de temps concret (p.e. el mes d'abril) i sota unes condicions meteorològiques similars; això seria evitar mostrejar un any després de grans esdeveniments de pluja i, al darrer, sota condicions totalment oposades.

En segon lloc, s'ha observat que la distribució de la contaminació al llarg dels piezòmetres no és homogènia (Palau *et al.*, 2009). L'estratificació dels contaminants podria ser indicativa de la profunditat on es donen condicions de flux preferent per diferències en la permeabilitat de la matriu (Rivett *et al.*, 2014). Per aquest motiu, s'hauria de plantejar realitzar el mostreig a la profunditat on es detectaren els pics de contaminació per UD. A més, la localització i dimensionament dels piezòmetres pot haver ocasionat la migració d'alguns dels potencials DNAPLs residuals, pel que realitzar un mostreig a la base de la UD podria resultar en la confirmació de la seva existència i una primera caracterització d'aquests focus residuals.

També cal considerar la implementació d'algun tipus de purga de les UD's abans de la realització del mostreig per millorar la representativitat d'aquest. Al tractar-se d'un medi poc permeable i considerant que el mostreig pot tenir interès realitzar-lo a una profunditat determinada, es podria valorar la realització d'una purga de tipus *low-flow*. Aquesta implicaria una menor quantitat d'aigua bombejada i menys temps d'espera per a realitzar el mostreig en comparació a les purgues tradicionals (Puls i Barcelona, 1996).

Seria recomanable realitzar periòdicament anàlisis per CG-EM complets (no necessàriament a totes les UD's ni en tots els mostrejos). Això permetria detectar si hi ha canvis en la composició dels plomalls de contaminació. Els DNAPLs residuals i els focus retinguts a la matriu, si són una barreja de compostos, presentaren unes taxes de dissolució cap a les aigües subterrànies específiques per compost i focus. Els contaminants migraran a les aigües d'una manera o altre

en funció de les concentracions presents en l'aigua i en el propi focus. L'arquitectura i dinàmica de la contaminació anirà canviant en el temps (Sale *et al.*, 2008) i, per tant, realitzar CG-EM complertes de tant en quant pot aportar nova informació.

Degut a l'existència de l'atenuació natural, no estaria de més aprofitar el seguiment per a mesurar alguns paràmetres fisicoquímics bàsics (Temperatura, pH, salinitat i potencial redox). Aquesta informació pot ser útil per al plantejament de futures propostes o modelitzacions.

### Estudi Preliminar de la ZNS

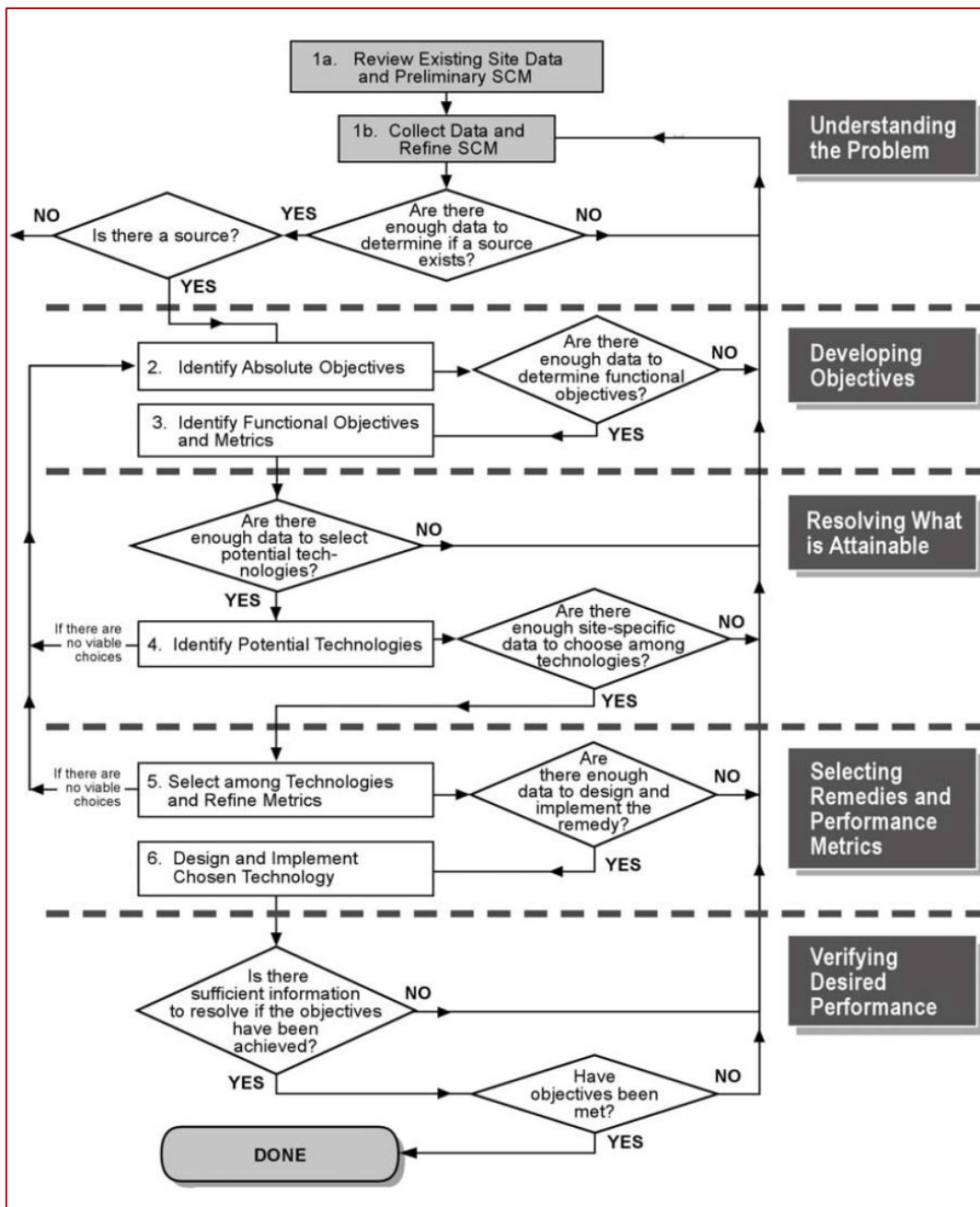
En base a la premissa de que la contaminació a la ZNS per pesticides pot no haver-se recollit i avaluat correctament, es proposa la realització d'un anàlisi per a valorar si existeix o no risc potencial d'exposició preocupant.

Tant als terrenys de Hightex com als del Sr. Jorba s'hi cultiva cereal d'hivern. A més, en els cultius del Sr. Jorba es sap que no s'aplica cap producte químic des de les actuacions de TPA (Jorba, com. pers.), pel que es pot assumir que els nivells que s'hi puguin detectar actualment són deguts a l'activitat anterior el 2005. Suposant que els cultius es destinen a l'alimentació humana o animal, es podria realitzar un anàlisi per cromatografia, com el fet per Łozowicka *et al.* (2012), sobre mostres de gra per tal de comparar la presència i concentració en gra amb valors de referència o de seguretat alimentària.

## NECESSITAT D'INTERVENCIÓ

En general, la contaminació per DNAPLs és de difícil tractament (Stroo *et al.*, 2012). Les experiències de les últimes dècades han demostrat que els emplaçaments contaminats per DNAPLs són difícils d'estudiar i de sanejar (Battelle Memorial Institute, 2010).

Existeix un consens sobre el seguiment d'un protocol per fases a la determinació de possibles actuacions en un emplaçament afectat per NAPLs (**Figura 19**). Abans de decidir qualsevol intervenció, cal analitzar la informació recollida a l'emplaçament i elaborar un model conceptual del cas.



**Figura 19:** Protocol de presa de decisions per al procés de sanejament d'un emplaçament afectat per DNAPLs. SCM = Model conceptual de l'emplaçament o *Site Conceptual Model*. Font: Sale et al., 2008

Entendre les característiques del subsòl on romanen els focus de contaminació és crític per a l'efectiva caracterització i sanejament. La migració al subsòl dels DNAPLs està fortament controlada per la viscositat, la densitat i la tensió interfacial del líquid així com de les propietats de la matriu receptora (p.e. la textura i la humectabilitat) (NRC, 2005).

En aquest cas, la ZS estaria composta per una matriu de tipus V segons la classificació de l'NRC (2005). Les matrius de tipus V corresponen a medis fracturats amb matrius poroses, típiques de roques sedimentàries. En base a les columnes litològiques descrites per TPA (ARC, 2007), la

ZNS dels terrenys de Hightex probablement es podria classificar en els tipus II o III, corresponents a medis granulars de baixa permeabilitat amb menor o major heterogeneïtat, respectivament (NRC, 2005).

Aquests tipus de medis es consideren els de majors complexitat pel que fa als règim hidrogeològic. La forma dels plomalls de contaminació pot estar altament dominada per variacions macroscòpiques en la velocitat de flux, pel flux no Darcíà (a través de les fractures) i per fenòmens de difusió matricial (NCR, 2005).

Amb les dades del seguiment s'ha pogut observar que, tot i l'existència de trams on les tendències presenten pendents considerablement decreixents, en molts casos aquestes són poc robustes i les concentracions romanen per sobre dels valors de referència. I, en particular a l'eix del torrent, les concentracions més aviat augmenten o es mantenen en el temps.

Els nivells de contaminació a les aigües subterrànies són un paràmetre clau inicial per a la necessitat d'intervenir. La finalitat última o ideal de qualsevol actuació de sanejament seria recuperar l'emplaçament afectat, almenys fins a unes concentracions determinades (NRC, 2005). En aquest cas, i en base a l'ús agronòmic i residencial de la zona, les concentracions objectiu serien els valors de referència considerats, escollits per ser valors llindar per a la protecció de la salut humana.

Pot ser que la contaminació hagi migrat aigües avall de l'emplaçament, seguint la trajectòria del torrent. A pocs metres de la zona afectada, aigües avall d'S-9 i el pou Jorba, hi ha la residència dels Srs. Jorba. Mentre es mantinguin les prohibicions d'ús dels pous d'explotació, l'exposició a la contaminació pot donar-se més per inhalació de vapors que per ingesta de l'aigua afectada. Els CAHs en fase gasosa poden moure's per advecció i/o difusió cap a l'interior d'edificis o espais tancats on l'exposició via inhalació pot ser un problema (Sale *et al.*, 2008). En el cas de les naus de Higtex, per la proximitat als focus també es podria pensar que poden existir emissions gasoses preocupants. Per contra, l'ús i l'estat de les naus (espai de magatzem de maquinària molt deteriorat i amb molts punts de ventilació), podria implicar menor risc d'exposició. Caldria considerar valorar aquesta potencialitat d'exposició als espais tancats. Normalment això es valora amb el model conceptual (ITRC, 2007) però, degut a la manca de dades, potser seria adient plantejar algun mostreig exploratori o preliminar (p.e. mostreig passiu amb placa) per a determinar si es pot generar una potencial exposició preocupant. NFEC (2013) considera una sèrie de mètodes per a la caracterització dels fenòmens d'intrusió de vapors.

La migració dels contaminants en el cas d'estudi pot ser més aviat lenta (per la baixa permeabilitat general del terreny i els fenòmens de retard deguts a processos de sorció). Però la contaminació a les aigües és persistent, pel que interessa conèixer si existeix aquesta migració aigües avall i, si fos el cas, contenir-la. Per tant, un segon objectiu de qualsevol intervenció en aquest emplaçament seria prevenir la migració de la contaminació aigües avall i, més concretament, prevenir l'exposició des de les aigües subterrànies afectades. Per tal de prevenir la migració de la contaminació i la potencial exposició als receptors i, en base a les tendències, sembla adequat plantejar alguna intervenció a l'emplaçament.

Al mateix temps, cal considerar que la determinació de la presència de focus sembla ser un paràmetre important per al plantejament dels objectius i els tractaments de sanejament. L'EPA reconeix l'efecte potencialment advers dels focus de contaminació pel que fa als temps de recuperació i considera que sempre que sigui viable, s'han de plantejar actuacions per a remoure els focus (ITRC, 2002). En el cas d'estudi semblaria que encara existeixen focus de contaminació amb una incidència real sobre els plomalls de contaminació de les aigües, pel que seria adient valorar la potencialitat de remoció dels focus.

Per al disseny d'estratègies de remoció dels focus cal disposar d'un bon model conceptual del cas (ITRC, 2011). Aquest model conceptual ha d'incloure la informació necessària per a caracteritzar l'estat de la contaminació i la dinàmica d'aquesta així com la consideració de les potencials vies d'exposició associades a risc inacceptable (NRC, 2005).

La hidrogeologia del medi, la composició dels focus contaminants i els processos d'alliberament i transport són essencials per definir l'arquitectura de la contaminació (NRC, 2005). 'L'arquitectura de la contaminació' fa referència a la distribució en l'espai i la forma dels DNAPLs. Aquesta evolucionarà en l'espai al llarg del temps, fet que afectarà al rendiment de les actuacions de sanejament (Stroo *et al.*, 2012).

En aquest cas, tot i disposar d'una caracterització geoquímica i biològica força detallada de les aigües subterrànies, hi ha fortes limitacions en la caracterització hidrològica i litològica de l'emplaçament, així com de la situació de la contaminació. No es disposa d'un estudi hidrològic i geològic en detall. Els assajos de bombeig donen informació generalitzada, no poden identificar els fluxos preferencials ni zones més permeables (NRC, 2005). Realitzar una caracterització més detallada de la hidrogeologia permetria identificar trams amb flux preferent i trams poc permeables (ITRC, 2011), aquests darrers susceptibles de ser punts d'acumulació de la contaminació. Tampoc s'ha estudiat l'arquitectura dels DNAPLs al subsòl;

això és, la distribució espacial dels focus de contaminació, la composició d'aquests i les taxes de dissolució dels contaminants cap als plomalls en fase aquosa.

Realitzar aquesta caracterització pot ser complexa i costosa sobre un medi fracturat o heterogeni (NRC, 2005). També és cert que amb l'ús de tècniques intrusives existeix el risc de provocar canvis en la dinàmica del medi i en l'arquitectura dels DNAPLs per mobilització de la massa contaminant (ITRC, 2003; USEPA, 2004). Però les investigacions actuals estan destinant molts esforços en el desenvolupament i adaptació de mètodes de caracterització així com d'optimització del sanejament a través models de simulació (USEPA, 2004).

Les tècniques geofísiques poden donar informació sobre la presència de fluxos preferencials o capes impermeables (ITRC, 2003). Els sismògrafs mesuren la transmissió del so al subsòl des de un punt d'emissió. Així es pot obtenir un mapa estratigràfic en 3-D, útil per a definir les heterogeneïtats litològiques (NRC, 2005). La porositat secundària també pot ser avaluada per tècniques de molt baixa freqüència (VLF, *very low frequency*) (ITRC, 2003). La tomografia elèctrica mesura la resistivitat elèctrica de la matriu durant la transmissió de corrent entre el subsòl i uns elèctrodes enterrats, permetent l'estudi estratigràfic i la determinació del nivell del freàtic, per exemple (NRC, 2005). L'ús de tècniques geofísiques no intrusives com la sísmica de refracció poden suposar l'obtenció d'informació de qualitat i útil.

Amb les tècniques geofísiques es podrien localitzar punts potencialment acumuladors de contaminació al subsòl i focalitzar els tractaments dels focus allà on realment es requereixen. Posteriorment, es podrien definir uns objectius absoluts i funcionals més ajustats a la situació real del cas.

## ESTRATÈGIES DE RECUPERACIÓ HABITUALS

Tractar un cas de contaminació per DNAPLs és tractar DNAPLs dissolts a la fase aquosa, adsorbits als sòlids, en estat gasós als porus no saturats i en fase lliure residual (Sale *et al.*, 2008).

A més, en general, les tècniques de tractament veuen afectada la seva eficiència amb l'incrementar l'heterogeneïtat del medi (NCR, 2005). L'existència de zones de flux preferent resulta en una remoció pobre de la massa contaminant de les zones menys permeables (NCR, 2005; Stroo *et al.*, 2012), on la dificultat de penetració dels agents (sufractants, oxidants, reductors, flux d'aigua) és major (NCR, 2005). Això es tradueix en una efectivitat de remoció



menor o negligible sobre les zones menys permeables, on els DNAPLs poden haver difós cap a la matriu i actuar com a reservori de contaminació.

De la mateixa manera, la re-difusió cap a l'aquífer de la contaminació retinguda (o focus de contaminació) pot limitar el rendiment de qualsevol tecnologia basada en el transport advectiu (totes tret l'excavació i el tractament tèrmic *in situ*) (Battelle Memorial Institute, 2010).

Així, la contaminació per DNAPLs sol suposar llargs períodes de temps d'afectació, de seguiment i, fins i tot, d'actuació (NRC, 2005). Sobretot, si no s'ha realitzat una correcta caracterització, el medi és hidrològicament complex i existeixen focus actius, tal com es creu que ocorre en aquest cas d'estudi.

Els problemes de viabilitat dels tractaments convencionals i dependents del flux hídric ha fet que en els darrers anys s'hagin començat a considerar objectius i estratègies a llarg termini així com la implementació de tècniques més passives i de menor cost que puguin sostenir-se en el temps, com l'atenuació natural o les barreres permeables reactives.

Una de les condicions més importants per a limitar l'efecte del reservori a la matriu és l'existència d'atenuació natural activa via reaccions químiques o biològiques (Sale *et al.*, 2008). A més de reduir els costos i els temps d'actuació, l'atenuació natural pot complementar-se amb tècniques de tractament més actives (Battelle Memorial Institute, 2010).

A l'emplaçament s'han detectat fenòmens de biodegradació per atenuació natural considerables, de fins el 40 % pel TCE (Palau, 2008). A més, també s'ha detectat la potencialitat de la microbiota autòctona per a dur a terme la biodegradació anaeròbica un cop assolides les condicions redox adients (Torrentó *et al.*, 2012). Alguns autors ja han proposat la seva estimulació mitjançant l'addició de donadors d'electrons per a potenciar la deshalogenació reductiva (Marchesi, 2010). L'atenuació natural monitoritzada (ANM) pot ser una bona estratègia en medis altament heterogenis (NRC, 2005). Per aquests motius es considera oportú contemplar en les possibles futures estratègies la seva potenciació.

Novament, la valoració de remoció dels focus és molt important. Sense un tractament dels focus, l'ANM (el seu manteniment i seguiment en el temps) podria implicar uns temps d'actuació poc raonables. Valorant i tractant els focus s'afavoreix a que les actuacions sobre la fase dissolta puguin tenir majors rendiments i uns temps de duració acceptables (ITRC, 2002). També és cert que la remoció d'alguns focus pot ser més lenta o no viable (Battelle Memorial Institute, 2010).

Pot no ser necessari remoure tota la contaminació (Wood *et al.*, 2005). La contaminació que es pot aïllar de forma efectiva del camp de flux pot no representar el mateix risc ambiental o per a la salut humana que la contaminació més accessible i susceptible a ser transportada a través dels gradients naturals (Wood *et al.*, 2005).

Per això, una estratègia habitual és el tractament parcial dels focus de manera que es permeti un tractament *in situ* sostenible (Stroo *et al.*, 2012). Les estratègies integrals de sanejament, on es combinen diferents tècniques de sanejament més actives i més passives en l'espai i/o en el temps poden ser una bona opció per tal de superar algunes limitacions i millorar el rendiment de les actuacions (ITRC, 2002).

Per exemple, a Albània (Geòrgia) s'aplicà un tractament integral per a la remoció de CAHs *in situ* en un emplaçament poc permeable per tal de complementar l'atenuació natural detectada. Per una banda, s'estimulà la biodegradació mitjançant addicions d'etil lactat a la zona biològicament activa. Per l'altra, es realitzaren la injecció de permanganat de potassi als focus de contaminació i la implementació d'una barrera permeable de ferro de valència zero serviren per a mitigar els focus de contaminació i evitar la dispersió de la contaminació, respectivament (Battelle Memorial Institute, 2010).

En els casos de contaminació del subsòl sobre matrius rocoses fracturades, tot i al necessitat de remoció dels focus, aquesta pot no ser tècnicament viable (ITRC, 2002). Òbviament, en cas de no disposar de tecnologies i estratègies adients, que en permetin la remoció i previnguin la migració aigües avall, la millor estratègia a adoptar podria ser la contenció de la contaminació (ITRC, 2002).

Però la contenció no hauria de ser l'objectiu principal. En molts casos, la contenció forma part d'un conjunt d'estratègies que pretenent millorar la remoció i tractament dels DNAPLs. Per exemple, un sistema bombeig-tractament pot ser crític com a part d'un sistema de remoció agressiu dels focus de contaminació (on s'inclou potenciar la mobilització de la massa contaminant) per tal de prevenir la dispersió de la contaminació aigües avall de la zona en tractament mentre que aquest s'està executant (ITRC, 2002).

La contenció de la contaminació es pot aconseguir mitjançant la construcció de barreres de diferents tipologies al voltant de la zona afectada però, habitualment, s'empra el control hidràulic a través de l'extracció i tractament de l'aigua subterrània de la zona afectada (ITRC, 2002).

Els sistemes de bombeig-tractament poden ser molt efectius en la contenció de la migració dels plomalls de contaminació generat per dissolució a les aigües subterrànies. El seu disseny i construcció és relativament senzill i el sistema pot ser modificat en el camp davant de condicions hidrogeològiques imprevistes o canviants. En canvi, les barreres no tenen aquesta flexibilitat en el disseny constructiu per a ser modificades en camp davant condicions imprevistes o canviants i per això requereixen una caracterització geològica i hidrogeològica prèvia més detallada. Per contra, les barreres poden ser relativament més econòmiques (ITRC, 2002).

Un cas amb contenció de la contaminació correspon a la contaminació per DNAPLs resultant de l'activitat d'una planta industrial al nord de Nova Jersey. Inicialment s'implantà un sistema de bombeig-tractament com a mesura de contenció de la migració de la contaminació, en concret, de PCE. Posteriorment, es determinà que era més rentable implantar una biobarrera. Aquesta contenció es complementà amb injeccions de melassa al llarg del plomall, les quals resultaren en fortes condicions reductores a l'aquífer i la reducció per deshalogenació quasi completa del PCE. En conseqüència, s'aturà el sistema de bombeig-tractament mentre que es mantingueren les injeccions periòdiques de melassa. Les injeccions també provocaren la reducció del flux de contaminació des dels focus pel que es proposà l'aplicació de nanopartícules d'ió ferro de valència zero (Zero-Valent Iron o ZVI) com a tractament addicional més agressiu. L'aplicació del ZVI es realitzà amb un tractament previ per hidrofracturació (*hydrofracturing*) del terreny. Tot i que l'aplicació de ZVI probablement no hagi arribat a tots els focus, gràcies a l'hidrofracturació, proporcionà una capacitat reductora prolongada en el temps de la re-difusió de contaminació cap al camp de flux. Actualment, es realitzen injeccions de melassa bimensuals a l'àrea d'origen i zones de flux (USEPA, 2015).

De la mateixa manera, no és necessari assolir els nivells de referència (o concentracions objectiu) arreu. En molts casos assolir concentracions per sota dels nivells de referència arreu serà tècnicament impracticable en medis altament heterogenis (Wood *et al.*, 2005). En aquest cas, l'interès d'assolir les concentracions objectiu recauria al tram de l'eix del torrent afectat i agües avall d'aquest, on existeixen pous d'explotació i altres vies potencials d'exposició.

## CONCLUSIONS

En primer lloc, el criteri de mostreig de la ZNS durant l'estudi preliminar del 2005 podria no haver sigut gaire representatiu dels nivells de pesticides existents. Així, l'avaluació del risc residual posterior podria haver subestimat el risc d'exposició als pesticides a través del sòl. Per aquest motiu, és creu raonable realitzar un algun estudi per a descartar una potencial via d'exposició a través dels productes dels cultius.

Hi ha unes limitacions o fonts d'error a considerar en el protocol de mostreig de la fase de seguiment que es podrien millorar.

Actualment, els nivells de contaminació a les aigües subterrànies segueixen sent preocupants i les perspectives de futur semblarien no ser gaire millors degut a la potencial presència de focus secundaris encara actius.

Es considera convenient mantenir la vigilància i les prohibicions d'ús dels pous. A més, podria existir el risc de migració dels plomalls aigües avall del torrent i l'exposició potencial dels receptors en espais tancats.

Els contaminants més preocupants serien els CAHs i el Molinat, tot i que caldria determinar si els nivells de Molinat es deuen únicament a l'antiga activitat de Hightex o existeixen fonts externes.

En base a la informació tractada i la bibliografia de referència, es considera que pot existir una necessitat real d'intervenció. Malauradament, la contaminació per DANPLs en medis amb règims hidrogeològics complexos no són de fàcil recuperació.

Per això és essencial una caracterització més detallada del subsòl. Aquesta caracterització pot ser un eina clau en l'avaluació del risc (de migració i d'exposició), la definició d'objectius i la posterior tria i disseny de tractaments eficients i sostenibles en el temps.

En particular, la caracterització en detall de les condicions hidrogeològiques i la modelització de la dinàmica de la contaminació pot ser molt útil per al disseny de tractaments.

Per últim, considerar els tractaments *in situ* i, en especial, l'atenuació natural monitoritzada pot ser una bon plantejament de partida en el disseny dels tractaments potencials.

## REFERÈNCIES

- ACA (Agència Catalana de l'Aigua). 2007. *Valors Genèrics Per A La Restauració D'aigües Subterrànies En Emplaçaments Contaminats Per Fonts D'origen Puntual* [en línia]. Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient i Habitatge, Barcelona, 65 p. Disponible a: <<http://aca-web.gencat.cat/aca/appmanager/aca/aca/>> (Inici > Gestió del medi > Recuperació i millora d'aqüífers > Criteris i protocols d'aplicació)
- AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENISTS TLVS AND BEIS (ACGIH). 2010. *Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices*. Cincinnati. [citat a Toxnet (NLM®, 1993)].
- ARC (Agència de Residus de Catalunya). 2007. *Tasques de Mostreig i Gestió de Sòls Contaminats a les Instal·lacions de l'Antiga Hightex al Terme Municipal d'Òdena* [comunicació interna]. AMBITO, Barcelona, 1774 p.
- BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE. 2010. *Final User's Guide: Guidance For Optimizing Remedy Evaluation, Selection, And Design* [en línia], NFEC, Califòrnia, 84 p. Disponible a: <<http://clu.in.org>>
- DOMENICO, P.A. i SCHWARTZ, F. W. 1990. *Physical and Chemical Hydrogeology* [en línia], John Nova York, Wiley & Sons, 824 p. Disponible a: <<http://tocs.ulb.tu-darmstadt.de/99971569.pdf>>
- FERNÁNDEZ-GARCÍA, D., CARLES BRANGARÍ, A. I FREIXA BORRELL, G. 2014. *Guia Tècnica Per A L'avaluació De La Problemàtica Del Subsòl Associada A Compostos Organoclorats* [en línia], Agència de Residus de Catalunya (ARC) i Departament de Territori i Sostenibilitat de la Generalitat de Catalunya, Barcelona, 192 p. Disponible a: <<http://www.arc-cat.net/>> (àmbits d'Actuació > Sòls contaminats > Publicacions específiques) [Consultat: 15/1/2015]
- INTEGRATED RISK INFORMATION SYSTEM (IRIS). 2000. *Summary on cis-1,2-Dichloroethylene (156-59-2)*. [citat a Toxnet (NLM®, 1993)]
- INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC). 2002. *DNAPL Sorce Reduction: Facing the Challenge. Regulatory Overview* [en línia]. ITRC Dense Nonaqueous Phase Liquids Team, Washignton DC, 39 p. Disponible a: <<http://www.itrcweb.org/>>

- INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC). 2003. *An Introduction to Characterizing Sites Contaminated With DNAPLs. Technology Overview* [en línia]. ITRC Dense Nonaqueous Phase Liquids Team, Washington DC, 73 p. Disponible a: <<http://www.itrcweb.org/>>
- INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC). 2007. *Vapor Intrusion Pathway: A Practical Guideline* [en línia]. ITRC Vapor Intrusion Team, Washington DC, 172 p. Disponible a: <<http://www.itrcweb.org/>>
- INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC). 2011. *Integrates DNAPL Site Strategy. Technical/Regulatory Guidance* [en línia]. ITRC Integrated DNAPL Site Strategy Team, Washington DC, 209 p. Disponible a: <<http://www.itrcweb.org/>>
- FOLLIA I JORDAN, A. 2011. *Aplicació De La Geoquímica Isotòpica En La Descontaminació Mitjançant Atenuació Natural Monitoritzada I Atenuació Induïda Per Hidròlisi Alcalina D'un Aqüífer Fracturat Contaminat Per Cloroform I Tetraclorometà A L'emplaçament Pilot d'Òdena (Igualada, Barcelona)*[en línia]. Treball de Final de carrera. Directors: Dr. Albert Soler Gil i Dr. Massimo Marchesi. Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals de la Universitat de Barcelona (UB) i Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), Barcelona, 95 p. Disponible a: <<https://upcommons.upc.edu>>
- GIROcat, 2010. *CSIA and microbial community analysis in natural attenuation assessment: case study from a fractured bedrock aquifer contaminated by a complex mixture of chlorinated organic compounds* [comunicació interna]. [citat a Follia i Jordan, 2011]
- GREEN, S.A. I POHANISH, R. P. [eds.]. *Pesticide Records A to Z*. A: Sittig's handbook of pesticides and agricultural chemicals [en línia], William Andrew Inc., Nova York, 2005, p. 59. Disponible a: <<https://books.google.es/>>
- KARKLINS, S. 1996. *Groundwater Sampling Field Manual* [en línia]. Department of Natural Resources, Bureau of Drinking Water and Groundwater, Wisconsin, 70 p. Disponible a: <<http://www.epa.gov>>
- KAVANAUGH, M.C. i RAO, P. S. 2003. *The DNAPL Remediation Challenge: Is There a Case for Source Depletion?* [en línia], EPA, Cincinnati, 129 p. Disponible a: <<http://www.epa.gov>>
- LEE, M., LOW, A., ZEMB, O., KOENING, J., MICHAELSEN, A. I MANEFIELD, M. 2012. *Complete Chloroform Dechlorination By Organochlorine Respiration And Fermentation* [en línia].

- A: *Environmental Microbiology* 14, núm. 4, Society for Applied Microbiology i Blackwell Publishinh Ltd, p. 883 – 864.
- LEE, M. D., ODOM, J. M. I BUCHANAN, J. R. 1998. *New Perspectives On Microbial Dehalogenation Of Chlorinated Solvents: Insights From The Field* [en línia]. A: *Annu. Rev. Microbiol.* 52, p. 423–52
- ŁOZOWICKA B, MICIŃSKI, J., ZWIERZSCHOWSKI, G., KOWALSKI, I. M. I SZAREK. 2012. *Monitoring Study of Pesticide Residues in Cereals and Foodstuff from Poland* [en línia]. A: *Pol. J. Environ. Stud.*, vol. 21, núm. 6, p. 1703-1712.
- MARCHESI, M. 2010. *Stable Isotopes For Monitoring Chemical Oxidation And Natural Attenuation Of Groundwater Contaminated By Organic Compounds: Laboratory And Field Studies*. Tesi doctoral. Directors: Dr. Albert Soler i Gil, Dra. Neus Otero i Dr. Ramón Aravena. Grup de Mineralogia Aplicada i Medi Ambient, Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona, Barcelona, 2010.
- MCKAY, L.D.; NOVAKOWSKI, K.; MCCARTHY, J.F. 1993. *Groundwater Sampling In Fractured Clay And Rock*. A: *Ground Water Sampling. A Workshop Summary*. USEPA, p. 17 - 20. [citat a Palau, 2008].
- MARCHESI, M.; PALAU, J., AUDI, C., OTERO, N. i SOLER, A. 2011. *Capítol 5.1: Investigación y recuperación de suelos y acuíferos contaminados: el caso de Hightex en Òdena*. A: Alcañiz, J.M. (ed.). *Itineraris edàfics per Catalunya: el Priorat, la Cerdanya y el Penedès*. Reunión de Ciencia del Suelo, 28a Reunión de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo: Catalunya, 4 – 7 septiembre 2011. – (Monografies Tècniques 2 [en línia], Institut Geològic de Catalunya, p. 253 – 264 ). Disponible a: <<http://www.igc.cat>> (> Publicacions > Monografies tècniques 2) [Consultat: 25/02/2015]
- MINISTERIE VAN VOLKSHUISVESTING, RUIMTELIJKE ORDENING EN MILIEUBEHEER (VROM) <sup>[2]</sup>. 2009. *Dutch Soil Remediation Circular 2009* [en línia]. Annexes, Circular on target values and intervention values for soil remediation, ESDAT (Environmental Database Management Software), lloc, 51 p. Disponible a: <[www.esdat.net](http://www.esdat.net)> (> Environmental Standards > Dutch Environmental Guidelines & Standards) [Consultat: 20/01/2015]
- NFEC. 2013. *Innovative Vapor Intrusion Site Characterization Methods*. TDS-NAVFAC EXWC-EV-1301, 8 p. Disponible a: <[www.elsevier.com](http://www.elsevier.com)>

- NRC. 2005. *Contaminants in the Subsurface: Source Zone Assessment and Remediation*[en línia]. The National Academies Press, Washignton DC, 371 p. Disponible a: <<http://www.nap.edu/catalog/11146.html>>
- OMS. 2003. *Molinate in Drinking-water. Background Document For Development Of WHO Guidelines For Drinking-Water Quality* [en línia]. OMS, Gènova, 9 p. Disponible a: <<http://www.who.int/>>
- OMS. 2003. *1,2-Dichloroethene In Drinking-Water. Background Document For Development Of WHO Guidelines For Drinking-Water Quality*. OMS, Gènova, 10 p. Disponible a: <<http://www.who.int/>>
- OMS. 2004. *Chloroform. Concise International Chemical Assessment Document 58*. OMS, Gènova, 64 pp. Disponible a: <<http://www.who.int/>>
- OMS. 2006. *Tetrachloroethylene. Concise International Chemical Assessment Document 68*. OMS, Gènova, 123 p. Disponible a: <<http://www.who.int/>>
- PALAU, J., MARCHESI, M., SOLER A., ARAVENA R., QUERALT, P. i MARCUELLO A., 2007. *Site characterization of a fractured bedrock aquifer contaminated with dense non aqueous phase liquids in Catalonia, Spain* [en línia]. A: Candela, L., Vadillo, L., Aagaard, P., Bedbur, E., Trevisan, M., Vanclooster, M., Viotti, P i López-Geta, J. A. (Eds.). *Water POLLution in natural POrous media at diferent scales. Assessment of fate, impact and indicators*. WAPO2 , Hidrogeología y Aguas subterráneas, núm. 22, Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 2007, p. 211 - 217.
- PALAU, J. 2008. *Aplicación De La Composición Del Carbono De Compuestos Orgánicos Volátiles En Acuíferos Contaminados Por Disolventes Clorados*. Tesi doctoral. Directors: Soler, A. i Canals, A. Dept. de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona, Barcelona, 340 p.
- PALAU, J., MARCHESI, M., OTERO, N., CANALS, A. i SOLER, A. 2009. *Estudio De La Relación Suelo – Acuífero En Un Emplazamiento Contaminado Por Disolventes Clorados* [en línia]. A: Silva, O. i Carrera, J. (Eds.), *Estudios en la Zona No Saturada del Suelo, Vol. IX, Área Temática II, Desarrollo de métodos de caracterización y análisis de la zona no saturada del suelo*, Barcelona, del 18 al 20 de novembre de 2009, CINME. Disponible a: <<http://congress.cimne.com/zns09/admin/files/filepaper/p396.pdf>> [Consultat: 20/12/2015]



- PALAU, J., MARCHESI, M., CHAMBON, J.C.C., ARAVENA, R., CANALS, A., BINNING, P. J., BJERG, P. L., OTERO, N. i SOLER, A. 2014. *Multi-Isotope (Carbon And Chlorine) Analysis For Fingerprinting And Site Characterization At A Fractured Bedrock Aquifer Contaminated By Chlorinated Ethenes* [en línia]. Science of the Total Environment, vol. 475, p. 61–70.
- PANKOW, J.F., FENESTRA, S., CHERRY, J.A AND RYAN, M.C. 1996. *Dense Chlorinated Solvents in Groundwater: Background and History of the Problem*. A: Pankow, J.F. and Cherry, J.A (Eds.). Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater, 1era ed., Oregon. Waterloo Press, p. 1-46 [citat a Palau, 2008]
- PARSONS CORPORATION. 2004. *Principles and practices of enhanced anaerobic Bioremediation of chlorinated solvents* [en línia], AFCEE i NFESC, EUA, 457 p. Disponible a: <<https://clu-in.org>>
- PIJUÁN I PINTÓ, G. 2014. *Aplicació D'un Model De Flux I Transport En Una Zona Afectada Per Organoclorats Al Terme Municipal d'Òdena (Anoia-Barcelona)* [comunicació interna]. Treball Final de Màster. Dirigit per: Daniel Fernández-García i Albert Foch Sancho. Fundació Centro Internacional de Hidrologia Subterrània i Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 99 p.
- PULS, R.W. AND BARCELONA, M.J. 1996. *Ground Water Issue. Low-flow (minimal drawdown) ground-water sampling procedures* [en línia]. USEPA, 12 p. Disponible a: <<http://www.epa.gov/>>
- RAE Systems. 1999. Environmental Applications For PIDS. Application Note (AP), núm. 214, rev. 2 [en línia]. RAE Systems, EUA, 5 p. Disponible a: <<http://www.raesystems.com/>>
- RESNICK, S. M. I GIBSON, D. T. 1993. *Biotransformation of anisole and phenetole by aerobic hydrocarbonoxidizing bacteria* [en línia]. A: Biodegradation, vol. 4, núm. 3, p. 195-203.
- RIVETT, M. O, DEARDEN, R. A. I WEALTHALL, G. P. 2014. *Architecture, Persistence And Dissolution Of A 20 To 45 Year Old Trichloroethene DNAPL Source Zone* [en línia]. A: Journal of Contaminant Hydrology, 170, Elsevier, p. 95 – 115.
- SALE, T., NEWELL, C., STROO, H., HINCHEE, R. i JOHNSON, P. 2008. *Frequently Asked Questions Regarding Management of Chlorinated Solvents in Soils and Groundwater* [en línia], ESTCP, 38 p.

- SERVEI METEOROLÒGICA DE CATALUNYA (SMC). 2014. *Climatologia. l'Anoia* [en línia]. Barcelona, Generalitat de Catalunya, Departament de Territori i Sostenibilitat. [Consultat: 4/12/2014]. Disponible a Internet: <<http://www.meteo.cat>> (Climatologia > El clima ahir > Climatologies comarcals > Anoia)
- SIEGRIST, R.L., CRIMI, M. I SIMPKIN, T. J. 2011. *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation* [en línia]. A: SERDP ESTCP Environmental Remediation Technology, Vol. 3, Springer, 678 p.
- STROO, H. F., LEESON, A., MARQUSEE, J. A., JOHNSON, P. C., WARD, H., KAVANAUGH, M. C., SALE, T., NEWELL, C. J., PENNELL, K. D., LEBRÓN, C. A. i UNGER, M. 2012. *Chlorinated Ethene Source Remediation: Lessons Learned* [en línia], Environmental Science and Technology, 10 p.
- TEMA. 2001. *Investigació Subsòl De L'antiga Planta HIGHTEX S.A., Òdena*. Generalitat de Catalunya Departament de Medi Ambient, Junta de Residus, Barcelona, 53 p. [comunicació interna].
- TORRENTÓ, C., AUDÍ-MIRÓ, C., MARCHESI, M., OTERO, N., SOLER, A., BURNIOL, A., MARTÍNEZ-PASCUAL, E. i VIÑAS, M. 2012. *Solucions De Descontaminació D'aigües En Un Emplaçament Contaminat Amb Compostos Orgànics Volàtils Clorats* [en línia]. Agència de Residus de Catalunya, Barcelona, 23 p. Disponible a: <<http://www.arc-cat.net/>> (àmbits d'Actuació > Sòls contaminats > Publicacions específiques) [Consultat: 15/1/2015]
- TSI. 2013. *Photo-ionization Detection (PID) Technology*. Application note. TSI-147, Rev. B, TSI, EUA, 3 p. Disponible a: <[www.tsi.com](http://www.tsi.com)>
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 1994. *Photoionization Detector (PID) HNU* [en línia]. EPA, EUA, 16 p. Disponible a: <<http://www.dem.ri.gov/>> (> Publications > Standard Operating Procedure)
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 1997. *Chapter VI: Field Methods for the Analysis of Petroleum Hydrocarbons* [en línia]. Expedited Site Assessment Tools For Underground Storage Tank Sites: A Guide For Regulators, EPA, 57 p. Disponible a: <[www.epa.gov](http://www.epa.gov)> (> OSWER > Underground Storage Tanks > Publications Related To Underground Storage Tanks)

- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 2001. *Toxicological review of Chloroform (CAS No. 67-66-3)*. In suport of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). EPA, Washington D.C., 112 pp.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 2004. *Site Characterization Technologies for DNAPL Investigations* [en línia]. USEPA/NSCEP, 165 p. Disponible a: <http://clu.in.org>
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 2009. *National Primary Drinking Water Regulations* [en línia]. USEPA, Washington DC, 6 p. Disponible a: < <http://water.epa.gov/>> (Drinking Water > Drinking Water Contaminants > List of Contaminants and their Maximum Contaminant Levels (MCLs)) [Consultat: 20/01/2015]
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 2012. *5. Estimating Physical / Chemical and Environmental Fate Properties with EPI Suite™* [en línia]. A: Sustainable Futures / P2 Framework Manual, United States Environmental Protection Agency (USEPA), 21 p.
- VANDERKWAAK, J. E. i SUDICKY, E.A. 1995. *Dissolution Of Non-Aqueous-Phase Líquids And Aqueous-Phase Contaminant Transport In Discretely-Fractured Porus Media*. Journal of Contaminant Hydrology, 23, Elsevier Science B. V., p. 45 – 68.
- WIDEMEIER, T. H.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J.; WILSON, J. T. 1999. *Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents*. John Wiley and Sons Inc., Nova York. [citat a Palau, 2008]
- WOOD, A. L., ENFIELD, C. G., ESPINOZA, F. P., ANNABLE, M., BROOKS, M. C., RAO, P. S. C., SABATINI, D. I KNOX, R. 2005. *Design of aquifer remediation systems: (2) Estimating site-specific performance and benefits of partial source removal* [en línia]. A: Journal of Contaminant Hydrology, Elsevier, 19 p.
- ZOGORSKI, J. S., CARTER, J. M., IVAHNENKO, T., LAPHAM, W. W., MORAN, J. M., ROWE, B. L., SQUILLACE, P. J. i TOCCALINO, P. L. 2006. *The quality of our Nation's waters: Volatile organic compounds in the Nation's ground water and drinking-water supply wells* [en línia], National Water Quality Assessment Program, Circular 1292, U.S. Geological Survey, Virgínia, 101 p. Disponible a: < <http://www.usgs.gov/>>

## Legislació

ESPANYA. REAL DECRETO 40/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. BOE [en línia], núm. 45, 21/02/2003, 38 p. Disponible a: <<http://www.boe.es>> [Consultat: 15/01/2015]

ESPANYA. REAL DECRETO 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. BOE [en línia], núm. 15, 18/01/2005, p. 1883 – 1843. Disponible a: <<http://www.boe.es>> [Consultat: 15/01/2015]

UNIÓ EUROPEA. DIRECTIVA 2010/75/UE Del Parlamento Europeo Y Del Consejo de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación) [en línia]. DOUE L, núm. 334, 17 /12/2010, 103 p. Disponible a: <<http://www.boe.es>> [Consultat: 18/04/2015]

## Cartografia

ICGC (2014)<sup>[1]</sup>. Ortofotoimatge [de Catalunya] 1:5000, 50cm/px, any de vol 2014. ID Full 277-115 [Raval d'Aguilera] [en línia]. Barcelona, ICGC, 2014. Disponible a: <<http://www.icc.cat/vissir3/>> [Consultat: 19/12/2014]

ICGC (2014)<sup>[2]</sup>. Base topogràfica [de Catalunya] 1:25000. ID Full 70-29 [Castellolí] [en línia]. Barcelona, ICGC, 2014. Disponible a: <<http://www.icc.cat/vissir3/>> [Consultat: 19/12/2014]

ICGC (2014)<sup>[3]</sup>. Mapa geològic 391-2-1 (70-29) [Castellolí], 1:25000. Geotreball I. Mapa Geològic. [en línia]. Barcelona, ICGC, 2013. Disponible a: <<http://www.igc.cat/>> (> Mapa geològic > El Mapa geològic de Catalunya: els Geotreballs) [Consultat: 17/05/2015]

## Programari

ArcMap™ (32 bits). ArcGIS 10.1, Esri Inc.®, 2012

Microsoft Excel, versió 14.0.4760.1000 (32 bits). Microsoft Office Professional Plus, Microsoft Corporation®, 2010.

Vissir, 3.24. [en línia] ICGC®, 2015.

## Portals web

AJUNTAMENT D'ÒDENÀ. *Ajuntament d'Òdenà* [portal web]. Accés públic i en línia.  
<<http://www.odena.cat>> (> El Municipi) [Consultat: 27/01/15].

NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE (NLM). *TOXNET, Toxicology Data Network* [portal web].  
Toxicology and Environmental Health Information Program (TEHIP), Division of  
Specialized Information Services (SIS), NLM®, 1993. Accés públic i en línia.  
<<http://toxnet.nlm.nih.gov/>>

REUSCH, W. *Virtual Textbook of Organic Chemistry* [portal web]. Creative Commons®, 1999.  
Disponible a:  
<<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/intro1.htm#contnt>>  
[Aromaticity > Benzene] [Consultat el juliol de 2015]

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Clean-up Information (Clu-In)* [portal  
web]. Technology Innovation and Field Service Division, USEPA®, 2005. Accés públic i  
en línia. <<http://clu.in.org>>

## ANNEXES